

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Keemia Instituut

Martin Maide

**KAHEKIHIILISTE $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$
ELEKTROLÜÜTIDE SÜNTEES JA
KARAKTERISEERIMINE**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: MSc. Mihkel Vestli

vanemteadur Gunnar Nurk

Tartu 2015

1	Sissejuhatus	4
2	Kirjanduse ülevaade	6
2.1	Keraamiliste prootonjuhtmaterjalide üldised omadused	6
2.2	Mikrostruktuuri mõju $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ omadustele	8
2.3	Kahekihiline $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ elektrolüüt	9
2.4	Keraamiliste kihtide peamised sünteesimeetodid	10
2.4.1	Pihustuspürolüüs	11
2.4.2	Magnetronsadestus	13
2.5	Uurimismeetodid	14
2.5.1	Impedantsspektroskoopia	14
2.5.2	Skanneeriv elektronmikroskoopia	16
2.5.3	Röntgendifraktsioonanalüüs	17
2.5.4	Lennuaja sekundaarioonide massispektromeetria (ToF-SIMS)	18
3	Materjal ja metoodika	20
3.1	Kasutatud ained	20
3.2	Kasutatud aparatuur	20
3.3	$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ membraani valmistamine	20
3.3.1	Lahuste valmistamine	20
3.3.2	Pihustussüsteem	21
3.3.3	Pulbri termiline eeltöötlemine	21
3.3.4	Substraadi valmistamine	21
3.3.5	Tablettide termiline töötlemine	21
3.3.6	Poleerimine	22
3.4	$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi valmistamine	22
3.4.1	$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi valmistamine pihustuspürolüüsi meetodil	22
3.4.2	$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi valmistamine magnetronsadestusmeetodil	24
3.4.3	$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihtide termiline töötlemine	24

3.4.4	Membraanide elektrokeemiline karakteriseerimine	24
3.4.5	Stabiilsustestid CO ₂ keskkonnas	25
4	<i>Tulemused ja arutelu</i>	26
4.1	Lähtesoolade termiline analüüs	26
4.2	BaCe _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ} substraadi valmistamine	27
4.3	BaZr _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ} toorkihtide valmistamine	28
4.4	BaZr _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ} kihtide termiline töötlemine	28
4.5	Membraanide elektrokeemiline karakteriseerimine	30
4.6	Stabiilsustestid CO ₂ keskkonnas	33
5	<i>Kokkuvõte</i>	34
6	<i>Tänuavaldused</i>	36
7	<i>Synthesis and characterization of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}-BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} bilayer electrolytes for solid oxide electrolyzers</i>	37
8	<i>Kasutatud kirjanduse loetelu</i>	39
9	<i>Lisad</i>	42
9.1	Lisa 1. Lähtesoolade termiline analüüs	42
9.2	Lisa 2. BaCe _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ} substraadi valmistamine	44
9.3	Lisa 3. BaZr _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ} toorkihtide valmistamine	46
9.4	Lisa 4. BaZr _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ} kihtide termiline töötlemine	48
9.5	Lisa 5. Membraanide elektrokeemiline karakteriseerimine	53
9.6	Lisa 6. Stabiilsustestid CO ₂ keskkonnas	56

1 Sissejuhatus

Olukord, kus maailma rahvastik suure kiirusega kasvab ja energeetika baseerub põhiliselt moraalselt iganenud tehnoloogial ning taastumatute, sealhulgas fossiilsete kütuste, kasutamisel, on põhjustanud otsingud uue, efektiivsema ja säästlikuma energeetika järele. Üheks osaks võimalikust lahendusest globaalsele energiadefitsiidile võiks olla taastuvenergeetika osakaalu suurendamine. Selle mudeli ühe tähtsaima osana nähakse vesiniku kui odava ja keskkonnasõbraliku energiakandja tootmist. Vesinikku saab toota fossiilkütustest, vee elektrolüüsiga või fotoelektrokeemiliste protsessidega [1]. Tänapäeval saadakse suurem osa tööstuslikult toodetavast vesinikust metaani reformimisel millega kaasneb suur CO₂ emissioon ja seetõttu ei saa sellist tootmist pidada keskkonnasõbralikuks ja jätkusuutlikuks [2]. Vee (või selle auru) elektrolüüs pakub keskkonnasõbralikumat ja efektiivsemat, kuid praeguste maagaasi hindade juures mõnevõrra kallimat lahendust.

Prootonjuhtmembraanil töötav tahkeoksiidne elektrolüüser, mille eeliseks on kõrge efektiivsus, võimalus saada väga puhast vesinikku ning jääksoojust taaskasutada, on paljulubav seade, mida saab kombineerida koos tuumajaamade, soojuselektrijaamade ja tuulegeneraatoritega piikkoormuse välisel ajal elektrienergia salvestamiseks. Lisaks on prootonjuhtmembraanide olulisteks rakendusteks vesiniksensordid, sünteesgaasi reaktorid ning kõrgtemperatuurised kütuseelemendid. Membraani juhtivusmehhanism põhineb kristallstruktuuril, kus neljavalentset katiooni kolmevalentsega asendades tekitatakse membraanis oksiidioonide puudujääk, mis võimaldab vee dissotsiatiivsel lagunemisel hüdroksiidiooni absorbeerumist saadud vakantsidesse ning prootoni seondumist kristallvõre hapniku aatomitega. Temperatuuri kasvamisel intensiivistub kristallvõre võnkumine, võimaldades tekkinud võredefektide vahelist prootoni transporti – tekib prootonjuhtivus. Elektrolüüseris peab prootonjuhtmembraan omama head ioonjuhtivust ja olema termodünaamiliselt stabiilne. Nende kahe omaduse kombineerimine on kujunenud elektrolüüseri arendamise võtmeküsimuseks [3]. Kõrgem töötemperatuur parandab elektrolüüseri elektrilist efektiivsust ja kiirendab elektrodireaktsioone, samas põhjustab elemendi kiirema degradeerumise. Prootonjuhtmembraanile sobivaid omadusi on näidanud dopeeritud perovskiitse (ABO₃) kristallstruktuuriga oksiidne keraamika, nagu tsearaadid (BaCeO₃), tsirkonaadid (BaZrO₃) ja titanaadid (BaTiO₃) [3-5]. Tsearaatide kitsaskohaks on termodünaamiline ebastabiilsus. Kõrge juhtivusega tsearaadid lagunevad kergesti kõrgetel temperatuuridel ning happeliste oksiidide (SO₃, SO₂, CO₂) või vee toimel. [3]. Lahendust

võiks pakkuda tsearaadi katmine termodünaamiliselt stabiilsema, aga samal ajal piisava juhtivusega $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihiga.

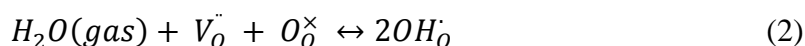
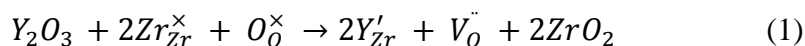
Tahkeoksiidsete kütuseelementide ja elektrolüüserite kommertsiaalseks tootmiseks peab alandama ka nende tootmiskulusid. Sellest tulenevalt otsitakse pidevalt uusi ja odavamaid meetodeid kompleksete oksiidsete kihtide sünteesiks. Lisaks kallitele vaakumsadestusmeetoditele on suhteliselt õhukesi, tihedaid ja gaasikindlaid elektrolüüdikihte võimalik saada ka näiteks tunduvalt odavamate pihustus- ja siiditrüki-meetoditega.

Käesoleva töö eesmärgiks oli valmistada keemiliselt stabiilsed $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihid $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kandval membraanil, kasutades magnetronsadestus- ja ultraheli pihustuspirolüüsimeetodit ning analüüsida saadud kihtide keemilisi, kristallograafilisi ja elektrokeemilisi omadusi.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Keraamiliste prootonjuhtmaterjalide üldised omadused

Prootonjuhtiva materjali keemiline koostis mõjutab juhtivuseks vajalike võredefektide omadusi ja hulka. Aatomite vaheliste sidemete ja sellest moodustuva kristallstruktuuri energetilise oleku määrab, kas antud materjalis on laengut kandvate osakeste transport soodustatud või mitte [6]. Tüüpilised prootonjuhid on perovskiitse (ABO_3) kristallstruktuuriga kompleksoksiidid, kus A asendis on kahevalentne (nt. Ba, Ca jne) katioon, mille koordinatsioonisfääris on 12 aniooni (O^{2-} ioonid). B asendis on tavaliselt kolme- või neljavalentne katioon (Zr, Ce, Ti jne), mida ümbritseb 6 aniooni, moodustades BO_6 oktaeedreid [7]. Defektide tekitamiseks asendatakse teatud hulk algvõre katioone madalama valentsiga dopant-ioonidega. Elektroneutraalsuse tagamiseks lahkuvad kristallvõrest osad oksiidioonid – kristallvõre sisse tekivad oksiidioonvakantsid. Tekkinud vakantside arv, tihedus, energetilise oleku ja kristallvõre parameetrid on mõjutatud dopant-iooni oksüdatsiooniastmest, kristallograafilisest raadiusest jt omadustest. Elektrolüüdi summaarne juhtivus on määratud kompleksoksiidi kristallstruktuuriga ja selle kaudu saab teha järeldusi erinevate asendusioonide ehk dopantide mõju kohta. Liu ja kaasautorid kirjeldasid $BaZr_{0.8}M_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ elektrolüüdi struktuuri, termilise töötlemise võimalusi, keemilise stabiilsuse ja juhtivusomadusi, kus M tähistab erineva valentsiga ja raadiusega katioone (Zr^{4+} , Ce^{4+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+}). Leiti, et asendusiooni raadiuse kasvades suureneb kristallvõre ruumala, parandades termilise töötlemise ajal materjali paakumisomadusi katioonide lihtsustatud difusiooni tõttu ning selle tulemuseks on materjali suurem tihedus. Vastupidiselt muutus aga elektrolüütmembraanide termodünaamiline stabiilsus, mis dopandi raadiuse suurenedes vähenes [8]. Teisalt mõjutab elektrolüüdi juhtivust asendusiooni suhteline sisaldus kristallvõres. Levinuima mudeli kohaselt toimub prootoni sisenemine kristallvõresse vee dissotsiatsiivsel adsorptsioonil, kus hüdroksüülrühmad täidavad dopeerimisel kristallvõresse tekkinud tühimikke. Protsess toimub kahes osas ja seda kirjeldatakse vastavalt Kröger-Vink'i tähistusele (ütrium-dopeeritud tsirkonaadi jaoks) alljärgnevalt:



kus reaktsioon 1 kirjeldab prootondefekti teket ja reaktsioon 2 on vee dissotsiatsiivset absorptsiooni. V_O^{\bullet} on tekkinud prootondefekt, $2OH_O$ hüdroksüülrühmaga täidetud defekt ning O_O^{\times} hapnik, mis võtab vastu vee dissotsieerumisel vabaneva prootoni, ülejäänud liikmed kirjeldavad kristallvõres olevaid aatomeid.

Kirjanduse andmetel sõltub oksiidioonvakantse täitvate hüdroksüülrühmade küllastuskontsentratsioon (selle kaudu ka summaarne juhtivus) lisaks dopant-iooni suhtelisele sisaldusele kristallvõres ka temperatuurist [9]. Kõrgematel temperatuuridel on võre võnkumised nii intensiivsed, et hüdroksüülrühmad tõrjutakse välja. Seetõttu laengut kandvate osakeste küllastuskontsentratsioon temperatuuri kasvades väheneb. Temperatuuri kasvades suureneb oksüdeerivas keskkonnas katioonide oksüdatsioonireaktsioonide osakaal, mille tulemusena väheneb asendusioonidest põhjustatud defektide hulk [10]. Yamazaki ja kaasautorite eelduste kohaselt suureneb prootonite küllastuskontsentratsioon asendusiooni sisalduse kasvades, mis on hästi kooskõlas ka valemitega 1 ja 2 [9]. Sellest järeldub, et liiga väikese dopandi kontsentratsiooni korral ei teki võresse piisaval määral defekte, et elektrolüüdi juhtivus oluliselt dopeerimata materjalist erineks. Teisalt peab arvestama asendusiooni küllastuskontsentratsiooniga. Suurtel Y^{3+} -iooni kontsentratsioonidel leiab aset Y_2O_3 kui mittejuhtiva faasi eraldumine $BaZr_{0.4}Y_{0.6}O_{3-\delta}$ materjalis, mis koos defektide assotsieerumisega (*defect clustering*) suurendab prootonjuhtivuse aktivatsioonienergiat ja vähendab summaarset juhtivust. Juhtivuse vähenemise üheks põhjuseks on kristallvõre moondumine nii suurel määral, et laengut kandvad prootonid, mis moodustavad küllaltki stabiilseid sidemeid nii võre- kui ka asendusaatomitega, jäävad defektikobarasse ja leiab aset ainult lokaalne migratsioon ehk nn. prootoni lõksustumine (*proton trapping*) [11]. Goncalvesi ja kaasautorite tööde kohaselt saavad faaside eraldumine ja defektide assotsieerumine oluliseks, kui ütriumi asendus ületab 20 mol% ($BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$) ja alates 30 mol% ($BaZr_{0.7}Y_{0.3}O_{3-\delta}$) hakkab vähenema nii prooton- kui ka oksiidioonjuhtivus [12]. Seda kinnitab ka prootoni transpordiks välja pakutud teoreetiline mudel, kus osake migreerub mööda B positsiooni moodustatud oktaeedri (antud töö puhul ZrO_6 ja YO_6) servasid. Selleks peavad nimetatud oktaeedrite dipoolid orienteeruma vastavas suunas. Juhul kui aine kristallstruktuur moondub asendusioonist liiga suurel määral, saabki võimalikuks nn. defektide kobardumine ning summaarne juhtivus väheneb isegi juhul, kui asendusiooni küllastuskontsentratsioon pole saavutatud [11, 12].

2.2 Mikrostruktuuri mõju $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ omadustele

Lisaks summaarsele keemilisele koostisele sõltuvad oksiidse membraanmaterjali omadused väga olulisel määral ka materjalide kristallograafilisest struktuurist. Materjali kristallilisus, terakeste suurus (*grain size*) ja nende jaotus suuruse järgi, terakestevahelise piirpinna (grain boundary interface) keemiline koostis, materjali tihedus jne. mõjutavad membraani juhtivust ja ka membraani keskkonnaga kohanemise kineetikat. Lisaks terakestevahelise piirpinna juhtivusele panustab summaarsesse juhtivusse faasisisene (*bulk*) materjali osa. Nende kahe juhtivuskomponendi osakaal summaarses juhtivuses sõltub väga oluliselt materjali mikrostruktuurist, mis omakorda sõltub kasutatud sünteesimeetodist. Lisaks mitmele heale omadusele, nagu suur termodünaamiline stabiilsus, hea ioonjuhtivus ning mehaaniline tugevus, on $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ materjaliga seotud mitmed probleemid, mis raskendavad selle laialdast kasutust. Nimetatud materjal on termiliselt raskesti töödeldav ning moodustuv faas koosneb pisikestest teradest. Pisikesed terakesed suurendavad ionide transpordi takistust ning sellega vähendavad summaarset juhtivust ja tõstavad massiülekande aktivatsioonienergiat [13]. Näiteks võib identse keemilise koostisega aga erineva terakese suurusega materjali juhtivuse komponent piirpinnal erineda 2.5–3.2 korda [14]. Suuremate terakestega $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ materjali saamiseks on mitmeid võimalusi nagu pikem termiline töötlemine kõrgematel temperatuuridel või reaktiivne-paagutamine. Enamasti kaasneb kahe esimese võimalusega (ajaliselt pikem ja kõrgemal temperatuuril töötlemine) aga keemilise koostise muutus (Ba^{2+} ionide osaline lahkumine võrest), mis omakorda võib vähendada materjali juhtivust [14,15]. Samuti võib kasutada paakumist soodustavaid lisandeid nagu NiO , ZnO või CuO [15-17], kuid viimaste mõju ioonjuhtivusele pole kirjanduse andmetel üheselt selge. Mõnede autorite väitel lisandid materjali juhtivust ei vähenda. Paranenud paakumisomaduste tõttu on $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ materjali terad suuremad ning seega kõrge takistusega terade piirpinna osakaal väikesem. Selle tulemusena on juhtivus jäänud samaväärseks esialgse materjaliga [16-17]. Babilo ja kaasautorite töös valmistati suurema terakeste suurusega $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ materjalid, mille faasisisene juhtivus oli madalam kui esialgsel materjalil. Põhjuseks pakuti Zr^{4+} võrepositsioonis oleva Zn^{2+} iooni tugevat vastasmõju prootonitega, mis võis põhjustada eelnevalt mainitud prootonite lõksustumist [15].

Lisaks ionide transpordile on töötavates süsteemides (kütuseelemendid, elektrolüüserid) elektrolüüdi ülesandeks välistada gaasiliste komponentide (kütuse ja oksüdeerija) segunemine, et vältida otsese keemilise reaktsiooni toimumine ja võimaldada süsteemil kütuse keemilise sideme energia muundamist elektrienergiaks. Elektrolüüdi juhtivust mõjutab

oluliselt materjali poorsus, mis vähendab elektrolüüdimaterjali osakeste migratsiooni vajaliku faasi efektiivset ruumala. Tüüpiliselt on töötavad süsteemid elektrodikandvad, et võimaldada õhukese elektrolüüdi kasutamist, mis toetub elektrodile. See on vajalik selleks, et vähendada elektrolüüdist tingitud oomilist pingelangust.

2.3 Kahekihiline $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ elektrolüüt

Kahekihiliste $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ elektrolüütide valmistamist ja omadusi ei ole kirjanduses väga palju kajastatud. Qian ja kaasautorid uurisid $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ substraadile impulss-lasersadestusega sünteesitud $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ kaitsekihi mõju elektrolüüdi juhtivusele ja ajalisele stabiilsusele. Uuriti erineva paksusega $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ kihtide mõju anoodkanvas konfiguratsioonis töötavatele tahkeoksiidsetele kütuseelementidele, mille kahekihilise elektrolüüdi $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ osa paksuseks oli $\sim 29 \mu\text{m}$ ning millele sünteesiti erineva paksusega $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ kaitsekihid (vastavalt ~ 0.7 , ~ 1.7 , ~ 2.4 ja $\sim 3.6 \mu\text{m}$). Röntgendifraktsioonanalüüs näitas, et mitte ühelgi objektidest ei esinenud kihtidevahelist interdifusiooni, mille tõttu eeldati, et kihtide keemilist segunemist ei toimunud. Elektrokeemiline karakteriseerimine teostati niisutatud vesiniku keskkonnas (3% H_2O) temperatuurivahemikus $550 - 700^\circ\text{C}$ avatud ahela tingimustes. Kuna tseeriumil põhinev elektrolüüt laguneb kergesti happeliste oksiidide ja vee toimel (viimane protsess esineb uuritavas temperatuurivahemikus tühisel määral) [3], siis uuriti sünteesitud süsteemide keemilist ja ajalise stabiilsust 100% CO_2 keskkonnas (900°C , 3 tundi). Elektrokeemilistest mõõtmistest järeldus, et stabiilse dopeeritud baariumtsirkonaadikihi katmine vähendab süsteemide maksimaalset võimsustihedust, samuti langes võimsustihedus $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ kihi paksuse kasvamisel. Röntgenanalüüsist ilmnes, et puhas $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membraan sisaldas pärast keemilise stabiilsuse teste BaCO_3 faasi, mis kinnitab antud materjali reageerimist CO_2 ja seega halba stabiilsust. Samuti nähtus, et ka õhemad $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ kaitsekihid sisaldasid ikkagi BaCO_3 faasi, millest järeldub, et liiga õhukesed $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ kihid töötingimustes soovitatavat stabiliseerivat mõju ei oma. Suurima paksusega kihi ($\sim 3.6 \mu\text{m}$) difraktogrammidel esinesid ainult membraanile iseloomulike faaside piigid. Sama süsteemi jaoks leitud elektrijuhtivused erinesid võrreldes puhta $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membraaniga ühe suurusjärgu võrra (vastavalt $4.83 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ kihilisel elektrolüüdil vs $1.47 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ puhtal $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membraanil) 700°C juures. Süsteemi ajalise stabiilsust hinnati reaalses kütuseelemendi töötingimustes 60 tunni vältel 600°C juures, mille puhul elektrokeemilised mõõtmised mingit degradeerumist ega süsteemi omaduste halvenemist avatud ahela potsentsiaali tingimustes ei näidanud [18]. Bi ja kaasautorite töös sünteesiti kolmekihiline elektrolüüt, kus kaitsev

BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} kihile väga sarnase keemilise koostisega 8 µm paksusega BaZr_{0.7}Pr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} kiht sünteesiti 75 µm BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} membraani mõlemale poolele. Sünteesitud elektrolüüdiga täiselemente uuriti samuti 100% CO₂ keskkonnas (700 °C, 3 tundi). Röntgendifraktsioonanalüüs näitas puhta BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} lagunemist BaCO₃ ja CeO₂ eraldi faasideks, kolmekihilise elektrolüüdi korral aga degradatsioonile viitavaid muutusi ei toimunud. Elektronmikroskoobi piltidelt oli näha ilma kaitsekihtideta BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} substraadi morfoloogia täielikku muutumist, samas aga kaitsekihtidega elektrolüüdil mingit muutust ei täheldatud. EDS analüüsist nähtus, et suure tõenäosusega toimus elektrolüüdikihtide vahel Zr⁴⁺-ioonide difusioon, mille tõttu Zr⁴⁺ kontsentratsioon kaitsvates BaZr_{0.7}Pr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} kihtides vähenes. Samas oli difusiooni ulatus küllaltki väike ja ei mõjutanud kihtide stabiliseerivat mõju BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} membraanile. Võrreldes teistes töodes esitatud BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} elektrolüüdi juhtivustega oli antud töös sünteesitud elektrolüüdi juhtivus kõrge, ulatudes puhta BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} membraani suurusjärku (vastavalt 1.04·10⁻² S cm⁻¹). Valmistatud ja mõõdetud kolmekihiline elektrolüüt oli väga hea juhtivuse ja stabiilsusega [19].

2.4 Keraamiliste kihtide peamised sünteesimeetodid

Peamised keraamiliste kihtide sadestusmeetodid jagunevad kahte suurde gruppi: keemilised ja füüsikalised. Kõigi keemiliste sadestusmeetodite puhul moodustub reaktsiooni tulemusena vajalik ühend, mis kinnitub (nukleatsioon) või tekib lähteühendite lagunemisel kaetavale pinnale. Juba kinnitunud ühendid on nukleatsioonitsentriteks edasiseks kihi kasvamiseks. Füüsikalised meetodid baseeruvad aurustamisel, tolmustamisel (sputtering) ja kondensatsioonil, et soovitud ühend kanda meid huvitavale pinnale [20]. Tahkeoksiidse kütuseelemendi ja – elektrolüüseri elektrolüüdikihtide saamiseks on mitmeid erinevaid meetodeid, nagu keemiline aur-sadestus meetod (CVD), impulss-lasersadestus (PLD), raadiosageduslik magnetronsadestus, suspensiooni kastmise meetod, kihi tõmbamise meetod, pihustuspirolüüs, siiditrükk, elektroforeetiline sadestus (EPD) jne.

Varasemates töodes on BaZrO₃ kihi sadestamiseks kasutatud elektrostaatiliselt pihustuspirolüüsi, mille parameetreid optimeerides saadi homogeenseid tihedaid kihte, mida seejärel töödeldi termiliselt 1350 °C juures 10 tundi. Kihi homogeensust mõjutasid enim solvendi aurustumise ning kihi sadestamise kiirus. Tiheda homogeense kihi saamiseks uuriti nende kahe parameetri koosmõju [21]. Wang ja kaasautorid sadestasid BaZrO₃ kihte

atmosfäär-plasmasadestusmeetodil (atmospheric plasma spray). Hinnati erineva paksusega kilede optilisi omadusi ja keemilist koostist. Saadi küllaltki suure poorsusega kiled, mille paksus varieerus vahemikus 94 kuni 318 μm . Esines sfäärilisi ja ebaühtlasi poore ning üldine poorsus ruumala järgi oli 25-27% [22]. Samuti on kasutatud ka impulss-lasersadestust, mis andis tulemuseks väikese pinnakaredusega homogeensed kihid. Röntgen-fotoelektronspektroskoopilisest analüüsist selgus, et saadud kihtides esines katmisprotsessi käigus osakeste migratsioon ja väljalangemine soovitud ühenditest, mille tagajärjeks oli vähemjuhtivate faaside moodustumine. Arvutuste põhjal eeldati kõrgel temperatuuril osalist hapnikioonjuhtivust ja madalal temperatuuril elektronjuhtivust. Kihi paksuse varieerudes (200-500 nm) muutus nii pinna karedus kui ka osakese keskmine suurus (32-72 nm) [23]. Samuti kasutasid impulss-lasersadestust ka Yang ja kaasautorid. Uuriti kolmekihilist struktuuri, kus kahe 30 nm paksuse $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ kihi vahel asus 800 nm paksune $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ membraan. Leiti, et puhta $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ ajaline stabiilsus ei ole suur ja stabiilsemad baariumil ja tsirkooniumil baseeruvad kiled parandavad seda oluliselt. Saadud kolmekihiliste heterostruktuuride juhtivus oli parem kui puhtal $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ substraadil. Selle põhjuseks pakuti epitaksiaalselt kasvatatud kilede hästijuhtiva piirpinna orienteeritud struktuuri [24]. Chen ja kaasautorid said BaZrO_3 kihte ka raadiosageduslikul tolmsadestusmeetodil (RF sputtering). Sadestatud kihi paksus varieerus vahemikus 200-750 nm ning paksuse edasisel suurenemisel kahjuks senini siledad kihid mõranesid. Defektide tekke põhjuseks eeldati olevat sadestusprotsessi ja termilise töötlemise käigus tekkinud pinged [25]. Mos ja tema töögrupp uurisid BaZrO_3 kihi sünteesi lahusest keemilise sadestamise meetodil. Eelkõige hinnati MgO substraadi mõju sadestatava kihi morfoloogiale ja orienteeritusele. Leiti, et temperatuurivahemikus 600 – 1000 $^{\circ}\text{C}$ sadestatud kihtidel toimub BaZrO_3 kristalli kasv monokristallsele alusele epitaksiaalselt järgides kuubilist süngooniat. Temperatuuri kasvades muutusid nii kihi poorsus kui ka pinnakaredus. 1000 $^{\circ}\text{C}$ juures saadi ühtlased ja poorivabad kihid, mille kvaliteet on võrreldav füüsikaliste aursadestusmeetoditega saadud kihtide kvaliteediga [26].

2.4.1 Pihustuspürolüüs

Üks pihustustehnoloogiat kasutav meetod tihedate keraamiliste kihtide sadestamiseks on pihustuspürolüüs, mille käigus kasutatav lähtelahus pihustatakse aerosooliks, mis kantakse kuumutatud substraadile, kus see termiliselt lagundatakse. Antud meetodiga saab kergesti varieerida saadava kihi omadusi ja paksust. Tegemist on lihtsa, vähese ajakuluga ja odava

meetodiga, mis võimaldab soovitud kihi sünteesi nii tihedatele kui ka poorsetele substraatidele [27]. Tüüpiline pihustuspürolüüsi süsteem kilede sünteesiks koosneb järgmistest põhikomponentidest: vajaliku ühendi komponente sisaldav lähtelahus, pihusti ja substraat, millel toimub „toore“ ehk termiliselt töötlemata kihi moodustumine. Kuigi pihustuspürolüüsi meetodit jagatakse erinevatesse alamliikidesse, on üldine skeem siiski sama: kasutatakse lahusega mahutit, kust lahus viiakse pihustisse. Pihustusdüüsis pihustatakse see aerosooliks, mis koosneb olenevalt pihustamismeetodist erineva suurusejaotusega tilkadest kandegaasi voos. Seejärel kantakse aerosool kas õhu või mõne muu gaasi voos substraadi pinnale, mida on kuumutatud sünteesireaktsiooniks vajaliku temperatuurini [28]. Solvendi osaline aurustumine leiab aset juba tilga transpordil pinnale. Tilga kuju ja aurustumise kineetika aerosoolis on määratud Stokes'i, gravitatsioonilise ja termoforeetilise kompleksjõu poolt [29]. Viimasel komponendil on oluline mõju ka tilga trajektoorige kuumutatud substraadi läheduses [30]. Solvendi aurustumise tulemusena kahanevad tilkade mõõtmed ja tilgas tekib kontsentratsioonigradient. Lahuse küllastuskontsentratsiooni saabudes hakkab sool tilga pinnale sadenema. Tilgad pörkuvad substraadi pinnaga, kus soolad sadenevad erineva kujuga moodustistena ja seejärel lagunevad termiliselt. Viimases etapis toimub sõltuvalt lähtesoolade omadustest nende keemiline muundamine soovitud ühenditeks. Sadestiste kuju ja suurus sõltuvad tilkade impulsist kokkupõrkel pinnaga ja tilga ruumalast ning samuti ka kaetava pinna temperatuurist ja soolade kontsentratsioonist tilgas. Teatud aja sadestamise tulemusena moodustub kiht üksteisega kattuvatest sadestistest [31]. Võrreldes teiste keraamiliste materjalide valmistamismeetoditega nagu kastmis- ja keerutuskatmine, on kirjeldatud pihustusmeetodi puhul oluliseks eeliseks võimalus põletada orgaanilised lisandid välja juba katmise käigus ja sel viisil vähendada termilisel järeltöötlusel ruumala muutusest tingitud kihi kokkutõmbumise ohtu [27]. Kihi moodustumise juures mängivad rolli paljud samaaegselt või järjestikku toimuvad protsessid, mida mõjutavad mitmed protsessi parameetrid [31].

Pihustuspürolüüs sobib ka erinevate pulbrite sünteesimeetodiks. Sünteesides kompleksoksiidpulbrit sool-geelist või tahkest faasist, saadakse suurte osakestega materjale, mille vajalikud paagutustemperatuurid on väga kõrged ja võivad hakata muutma materjali keemilist koostist. Sel viisil saadud elektrolüütmembraanide ioonide transpordi aktivatsioonienergiad võivad olla väga kõrged [32, 33]. Paagutustemperatuuri alandamiseks tuleb vähendada osakese suurust, milleks sobib hästi ultrahelipihustuspürolüüs või soolade sidrunhappega komplekseerimine [34].

2.4.2 Magnetronsadestus

Magnetronsadestamine on füüsikaline aur-sadestus meetod, mida kasutatakse laialdaselt erinevate katete ja kihtide sadestamisel eesmärgiga parandada materjalide optilisi omadusi, kulumiskindlust, korrosioonikindlust ja elektrilisi omadusi [35]. Meetod põhineb teadaoleva koostisega nn märklaua (target) pommitamisel laetud osakestega vaakumis, mille tagajärjel lüüakse sellelt lahti osakesi (võivad olla nii laetud kui laadimata). Tekkinud ühendite plasma juhatakse kaetavale pinnale, millele moodustub esialgsele materjalile identse keemilise koostisega kiht.

Magnetronsadestamise eeliseks on võimalus kergesti lagundada ja sadestada ka väga kõrge aurustumistemperatuuriga materjale. Lisaks saadakse algmaterjaliga väga sarnase keemilise koostisega kihte. Antud meetodi puuduseks on raskesti kontrollitav osakeste difusioon, mille tõttu on kihi täpset kasvu raske kontrollida. Sõltuvalt kaetava pinna elektrilistest omadustest saab kasutada erinevaid märklaua atomiseerimismeetodeid, nii kasutatakse juhtivate materjalide jaoks alalisvooluga või isolaatorite jaoks raadiosagedusel sadestamist. Raadiosagedusliku sadestamise eesmärgiks on pinna laadumise vältimine, sest üldjuhul kasutatakse kõrgsageduslikku vahelduvoolu (elektroodide pooluste vahetamine, tavaliselt on sagedus 13.56 MHz), mis välistab sama laenguga osakeste kogunemise ühte ruumiossa [36]. Magnetronsadestamise puhul asetatakse märklaua taha magnet, mis hoiab plasmas tekkinud elektronid sama märklaua pinna lähedal, suurendades neutraalsete gaasiaatomite ioniseerimist (kokkupõrked elektronidega) ja sellega kihtide sadestamiskiiruseid. Kahjuks isegi sellisel juhul saab oksiidseid materjale ja keraamikat sadestada väga aeglase kiirusega ($0.01 - 0.2 \mu\text{m h}^{-1}$). Kihtide struktuuri varieerimiseks on mitmeid võimalusi, näiteks pinna puhastamine plasmaga (surface biasing), millega tekitatakse plasmaväli ka proovi juurde või alalisvooluga pulseeriv sadestamine. Tulemuseks on väiksema karedusastmega kiled. Kui traditsiooniliselt toimub sadestamine toatemperatuuril, siis alternatiiviks on kõrgtemperatuurine katalüsaatoriga sadestamine. Kõrge temperatuur tõstab osakeste difusiooni kiirust, mille tulemuseks on tihedamad kihid. Teisalt võib katalüsaatori osalisel lagunemisel tekkiv lisand sadestatava kihi struktuuri täielikult muuta, mille tulemuseks on soovimatute ioonjuhtivate omadustega kile süntees [37]. Magnetronsadestamise üheks alaliigiks on reaktiivne alalisvooluga sadestamine, kus ergastatud metalliaatomid reageerivad mingi reaktiivse gaasiga (näiteks O_2 gaas oksiidsete kihtide sünteesiks) ja moodustub vajalike omadustega kiht. Antud meetodiga sadestatakse

enamasti oksiide ja halogeene sisaldavaid ühendeid [38]. Ka käesolevas töös kasutati $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ kilede sünteesiks reaktiivset sadestamist väikese O_2 osarõhu rakendamisel.

2.5 Uurimismeetodid

2.5.1 Impedantsspektroskoopia

Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia (EIS) abil kirjeldatakse elektrokeemilisi süsteeme. EIS võimaldab karakteriseerida nii füüsilisi (elektrilisi) kui ka elektrokeemilisi protsesse laias vahelduvvoolu sageduste vahemikus. EIS-i kasutatakse laialdaselt näiteks erinevate pinnakatete, patareide, kütuseelementide ja adsorptsiooni ning korrosiooniprotsesside uurimisel.

Potentsiaali all töötava oksiidse elektrolüütmembraani jaoks on tuletatud palju erinevaid mudeleid. Üks lihtsamaid on rööbiti ühendatud takistust ning kondensaatorit sisaldav mudel.

Rakendatud pinge all kirjeldab sellist süsteemi järgmine võrrand:

$$V(t) = V_0 e^{i\omega t}, \quad (3)$$

kus t on aeg, V_0 on potentsiaali amplituud ja ω on faasinurk. Süsteemi takistit läbiv vool on leitav:

$$I_R = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{R} = \frac{V(t)}{R}, \quad (4)$$

kus R on takistus. Kondensaatorit läbiv vahelduvvool avaldub kujul:

$$I_C = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{d(CV(t))}{dt} = C \left(\frac{dV_0 e^{i\omega t}}{dt} \right) = i\omega CV(t), \quad (5)$$

kus C on mahtuvus, Q on laeng. Summaarne voolutugevus avaldub kujul:

$$I_{kogu} = I_R + I_C = i\omega CV(t) + \frac{V(t)}{R} \quad (6)$$

Kompleksimpedants on defineeritud kui pinge ja voolu suhe:

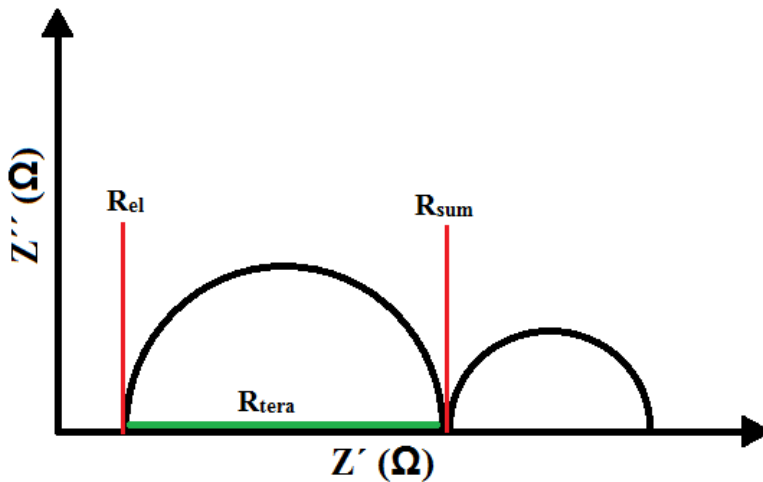
$$Z = \frac{V(t)}{i\omega CV(t) + \frac{V(t)}{R}} = \frac{1}{i\omega C + \frac{1}{R}}, \quad (7)$$

mida saab jagada reaalosaks, Z' , ning imaginaariosaks, Z'' :

$$Z = \frac{\frac{1}{R}}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega C)^2} - i \frac{\omega C}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega C)^2} = Z' - iZ'' \quad (8)$$

Graafikut telgedes Z'' ja Z' nimetatakse Nyquisti graafikuks.

Mõningatel juhtudel on polükristalse teralise ioonjuhtmembraani erinevate protsesside karakterseid sagedused (protsesside ajakonstandid) piisavalt erinevad, et olla graafikul eristatavad selgepiiriliste eraldi poolkaartena (joonis 1). Üldjuhul näitab esimese poolkaare lõikepunkt (R_{el}) reaalakistustellega (Z') materjali faasisisese protsesside takistust. Poolkaare ise näitab materjali teradevahelise piirpinna (*grain boundary*) takistust (R_{tera}), mis koos faasisiseste protsesside takistusega (R_{el}) annab elektrolüüdi summaarse takistuse R_{sum} . Nyquisti graafiku teine poolkaar kirjeldab tavaliselt elektroodidel toimuvaid protsesse [39].



Joonis 1: Polükristalsele membraanile iseloomulik Nyquisti mudelgraafik.

Membraanide erijuhtivused saab eksperimentaalseid Nyquisti graafikult määratud takistusi kasutades leida valemist:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{S}, \quad (9)$$

kus S on elektroodide pindala, l on elektroodide vaheline kaugus ning R on membraani takistus.

Erijuhtivustest eri temperatuuridel saab koostada Arrheniuse graafikud ning Arrheniuse valemi järgi on võimalik leida prootonjuhtivuse aktivatsioonienergiad. Arrheniuse valem on esitatav kujul:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{k_B T}}, \quad (10)$$

kus E_a on juhtivuse aktivatsioonienergia, T on absoluutne temperatuur, k_B on Boltzmanni konstant ning σ_0 on eksponendieelne tegur [40].

2.5.2 Skanneeriv elektronmikroskoopia

Inimese silm suudab eristada kahte objekti, kui need asuvad üksteisest kaugemal kui 0.2 mm. Läätsede süsteemi abil saab seda piiri valgusmikroskoopi kasutades nihutada kuni 200 nm-ni. Alates sellest seab piiri valguse lainepikkus (nähtava valguse keskmine lainepikkus on 550 nm). Selleks, et lahutusvõimet parandada, vajame lühema lainepikkusega kiirgust. Üheks võimaluseks on kasutada elektrone, mille lainepikkus on oluliselt väiksem nähtava valguse omast [41]. Elektronmikroskoopia põhineb uuritava proovi elektronkiirega pommitamisel, kus elektronid omavad energiad 5-30 keV. Selle tulemusena osad elektronid peegelduvad proovilt, teised sisenevad sellesse ja löövad sealt välja sekundaarelektrone. Kuna interaktsioonide käigus osakeste energiad muutuvad, on tegemist mitteelastse (erandiks elastselt tagasipeegeldunud elektronid) hajumisega. Mõõtmise ajal on proov vaakumis, mis võimaldab süsteemis liikuvaid elektrone ja elektromagnetilisi laineid analüüsida, st saab registreerida erinevaid signaale (sekundaarelektrone, tagasi peegeldunud ja Auger elektrone, samuti analüüsitakse röntgen- ja fluorestsentskiirgust ning katoodluminesentsi). Teades erinevate signaalide teoreetilist tausta, on võimalik saada proovi kohta mitmekülgset infot. Teatud intervalliga pinda elektronkiirega läbi skanneerides moodustub pinna topograafiline kaart ning meetodit kutsutakse skanneerivaks elektronmikroskoopiaks (SEM). Laialdasemalt kasutatud signaalid SEM-is on sekundaar- (SE) ja tagasipeegeldunud (BSE) elektronid. Tagasipeegeldunud elektronid tekivad, kui elektronkiirest proovi sisenenud elektronide suund muutub uuritava materjali koostises olevate aatomite tõttu. Olulist rolli mängib selle juures aatomite järjenumber, sest suurema järjenumbri aatomid soodustavad suuremaid peegeldumisnurki (mõjutavad liikuva elektroni trajektoori suuremal määral) ja järelikult viibib elektron proovis vähem aega, samas ei kaota olulisel määral energiat (energiad on

võrreldavad või veidi väiksemad võrrelduna esialgsete elektronkiirest pärit elektronidega). Väiksema aatomnumbriga elementide puhul ei ole elektronide peegeldumispunktid nii suured ja elektronkiirest pärit elektron viibib materjalis kauem, kaotades energiat oluliselt rohkem. Kuna proovist väljuvate elektronide energiad erinevad oluliselt ning sõltuvad aatomite järjenumbrist, saame eristada materjali keemiliselt erineva koostisega alasid. Sekundaarelektronid on väga madala energiaga elektronid (kuni paar eV), mis tekitatakse põlmitava kiire elektronide või tagasipeegeldunud elektronide poolt. Kuna energiad on madalad, väljuvad proovist vaid väga pinnale lähedal olevad elektronid (mõned nm pinna juurest). Vastav signaal kirjeldab materjali pinnamorfoloogiat. Saadud elektronsignaal võimendatakse, edastatakse elektroonilisse töötlemisse ning lõpuks kuvatakse monitoril graafilise pildina. Mida rohkem elektrone pinnaosalt kogutakse, seda intensiivsem on signaal ning heledam kuvatav pinnaosa [42].

2.5.3 Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüs on analüütiline meetod, mis põhineb Braggi seadusel ja kirjeldab Rayleigh tüüpi (elastne) hajumist. Üldjuhul on kristallilistes ainetes aatomid paigutatud kindla korrapära järgi ning orienteeritud paralleelsete tasanditena. Kui sellisele kristallile langeb monokromaatne kiirgus, mille lainepikkus on võrreldav vaadeldava aine aatomtasandite vahelise kaugusega, siis uuritavalt pinnalt teatud nurkade all peegelduv kiirgus tekitab kiirgusmaksimume. Selle põhjuseks on kiirguse interferents, mis uuritava aine jaoks on määratud just samade aatomtasandite vahelise kaugusega. Konstruktiivne interferents tekib, kui kahekordne kiirguse langemisnurk ja aatomtasandite vaheline korrutus on võrdne täisarvkordse lainepikkusega (kiired omavad ühe- või mitmekordsele lainepikkusele vastavat käiguvahet). Sellisel juhul jääb kiirgus samasse faasi ja võimendub. Iga muu langemisnurk puhul on tegemist destruktiivse interferentsiga ja kiirgusmaksimume ei eksisteeri. Selline langemisnurk nähtus formuleerub Braggi võrrandina:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (11)$$

kus θ on kiirguse langemisnurk, λ lainepikkus ja d aatomtasandite vaheline kaugus ja n naturaalarv. Selle järgi on lihtne ette kujutada, et igale ainele olenevalt selle kristallstruktuurist vastab teatud difraktsioonimaksimumidega graafik telgedes pealelangeva kiirguse nurk vs. kiirguse intensiivsus sellel langemisnurgal, mida nimetatakse difraktogrammiks. See on üks võimalusi, kuidas tundmatuid aineid identifitseerida: mõõta aine difraktogramm ja võrrelda seda andmebaasis olevatega andmetega. Lisaks

difraktogrammi kui üldise aine identifitseerimisvahendina saab selle abil määrata ainete omadusi, nagu kristalli ühikraku suurust, kristallilise ja amorfse faasi vahekorda, võres esinevate pingete määra ja mõnikord ka teatud katioonide oksüdeeritud ja redutseeritud vormi suhet [34].

2.5.4 Lennuaja sekundaarioonide massispektromeetria (ToF-SIMS)

Sekundaarioonide massispektromeetria on materjalide pinnakihtide uurimismeetod, kus ioonkiirega pommitamise tagajärjel lüüakse pinnalt lahti ioone, mis suunatakse analüüsiks edasi detektorile. Pinda kõrge energiaga osakestega (tavaliselt kas mono-, polüioonid või suuremad ionide rühmad) (nt. Ar^+ , Ga^+ , Cs^+ , O^{2-} , Au^{3+} , Bi^{3+} , SF^{5+} , C_{60+} või Ar_{2000+}) pommitades on võimalik saada mitmeid erinevaid ioone ja muid osakesi. Näiteks eralduvad pommitatavast materjalist elektronid, neutraalsed molekulid, mono- ja polüaatomid. Kuigi enamik eralduvatest osakestest on elektriliselt neutraalsed, tekib ka ioone, mida saab mass-spektromeetriga analüüsida. Sekundaarioonid analüüsitakse massianalüsaatoris, mille tüüp varieerub vastavalt süsteemile. Levinumad tüübid on kvadrupol-, lennuaja-, magnetsektor-, elektrostaatilise sektori-, kvadrupol-ioonlõksu- ja ioonsüklotron-massanalüsaatorid. Lennuaja SIMSi puhul määratakse sekundaarioonide mass detektorile jõudmiseks kuluva lennuaja alusel. See võimaldab teha materjalile kõrge tundlikkusega pinna ja keemilist analüüsi. Laialdaselt kasutatud primaarosakestega ioonkiired (nt. Ar^+ ja Ga^+) on üha enam asendumas suuremaid ionide rühmasid genereerivate primaarkiirtega (nt. Ar_{2000+}). Põhjuseks on primaarosakeste suurem võime tungida proovi, mistõttu proovist eralduvate sekundaarioonide saagis on väike, sest energia antakse proovi sees asuvatele osakestele ja pinna lähedal olevate osakeste energia pole enam piisav, et proovist lahkuda. Mahukamate rühmade kasutamine hoiab primaarkiirest pärit osakesed pinna lähedal (ei tungi nii sügavale proovi), suurendades sellega sekundaarioonide saagist ning samas vähendades pindkihi aluse proovi kahjustust.

Levinuima teooria kohaselt tekivad sekundaarioonid piljardipalli-tüüpi kokkupõrgete tulemusel, mille vältel kantakse ühe osakese energia üle teisele. Kui ioonkiirest pärit osakese energia on piisav, võivad materjalist pärit osakesed jõuda pinnani ja sealt lahkuda. Kuigi tegemist on proovi osaliselt kahjustava tehnikaga, on võimalik saavutatada primaarkiire intsensiivsuse reguleerimisega olukord, kus pinnale jõudvate primaarosakeste hulk on väike ja eksperimendi ajaskaala (ühe ruumipunkti primaarioonidega pommitamise aeg 10 ns) tõttu saavad mõjutatud vaid 1% kogu materjali pinnaosakestest. Seetõttu pärineb suurem osa proovi osakestest kahest pindmisest aatomkihist ja suurem osa pindkihist jääb muutmata.

Primaarosakeste tungimisel objekti ei osale elektroonsetes interaktsioonides mitte ainult pindkiht, vaid ka faasi sisemus ja seetõttu mõjutab objekti materjal tugevalt sekundaarsete elektronide saagist.

SIMS-meetodi põhivõrrandiks on:

$$I_m = I_p \gamma_m \alpha^+ \theta_m \eta \quad (12)$$

kus I_m on sekundaarioonide poolt põhjustatud vool, I_p on primaarosakeste voog, γ_m on sekundaarioonide saagis, α^+ on ioniseerumistõenäosus, θ_m on osakese m kontsentratsioon pindkihis ja η on analüüsisüsteemi ülekandekoefitsient. γ_m sõltub lineaarselt primaarosakeste voost ning mittelineaarselt massist, laengust ja energiast. Näiteks on saagise maksimum primaarosakeste energia 5-50 keV juures. Suuremate energiatega puhul tungivad primaarosakesed nii sügavale proovi, et sekundaarseid osakesi tekib oluliselt vähem ja saagis langeb järsult. Amorfsete ja polükristalliliste ainete puhul sõltub sekundaarioonide saagis ka primaarkiire langemise nurgast, kasvades nurga suurenemisel pinnanormaali suhtes.

Samuti tuleb arvestada pinna võimalike laadumisnähtustega. Paljud tehnoloogiliselt olulised materjalid on isolaatorid. Selliseid materjale primaarkiirega pommitades tekivad pinnale suured potentsiaalide erinevused, kuna pind saab juurde positiivseid ioone ja ning kaotab tekkinud sekundaarelektrone. Selle tulemusena eralduvate sekundaarioonide kasvav energia ületab analüsaatori mõõtevahemiku ja SIMSi spekter kaob. Antud probleemile on kaks peamist lahendust. Esimese võimalusena võib pinda pommitada madala energiaga elektronidega, välistades positiivselt laetud pinnaalade teket. Teiseks võib pinnaga kontakti asetada elektrijuhi, mis ei lase laengujaotusel tekkida [43].

3 Materjal ja metoodika

3.1 Kasutatud ained

Antud töös kasutati $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ substraadipulbri valmistamiseks järgmisi aineid: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,95%, Alfa Aesar), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99%, Alfa Aesar), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Alfa Aesar).

Pihustuspirolüüsiga kihtide valmistamiseks kasutati $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.999%, Alfa Aesar), $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ (98%, Sigma Aldrich) ja $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Sigma Aldrich) soolasid ning orgaanilise solventina kasutati dietüleenglükoolbutüüleetrit ($\geq 99.2\%$, Sigma Aldrich).

Magnetronsadestusmeetodil kihtide valmistamiseks kasutati 7.62 cm $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}$ ($>99.9\%$) ja Ba (99.5 %) lähtemärklaudu.

3.2 Kasutatud aparatuur

Pulbrite ja kihtide sünteesiks kasutati ultrahelipihustajat (Sonaer PG241 Ultrasonic Particle Generator), termiliseks töötamiseks kasutati kas kõrgtemperatuurseid toruahjusid (Carbolite CTF 12/65/550) või muhvelahjusid (Carbolite, HTF 1700). Pulbrirest tablettide valmistamiseks kasutati Herzog TP pressi (mudel TP 20). Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati keraamilist toruahju (Carbolite, MTF 12/38/400). Röntgendifraktsioonanalüüs teostati Bruker-ax D8 Advance aparatuuril ja elektronmikroskoopidest kasutati Semtrac Microtrac tabletop mikroskoopi ja kvaliteetsemate piltide tegemiseks Zeiss EVO MA15 SEM mikroskoopi. Soolade termiline analüüs teostati NETZSCH STA 449 F3 Jupiter termogravimeetril.

3.3 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ membraani valmistamine

3.3.1 Lahuste valmistamine

Varasemalt töögrupis tehtud katsete ja kirjanduses toodud andmete põhjal valiti lahuste kontsentratsiooniks 0.0025 M [44]. Soolade moolsuhe lahuses valiti vastavalt valemile $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Lahuse valmistamiseks kaaluti soolade arvutatud kogused analüütilisel kaalul (Precisa XB 220A) ja lahustati vajalikus koguses Milli-Q vees, et lõpptulemusena saada 0.0025 M kontsentratsiooniga lahus.

3.3.2 Pihustussüsteem

Lahus viidi ultrahelipihustajasse (Sonaer PG241 Ultrasonic Particle Generator), millel oli kaks erineva suurusega vedelikumahuti. Väiksema mahuti põhjas asus piezoelektriline element, mille töösagedus oli 2,4 MHz. Masina käivitamisega käivitus ka piezoelektriline element, mis pihustas sisestatud lahuse aerosooliks. Saadud aerosool kanti kandegaasi voos kahte järjestikusesse keraamilisse toruahju (Carbolite CTF 12/65/550), kus esimeses ahjus (temperatuuriga 600 °C) toimus nn soolade kuivatamine ning teises toruahjus (temperatuuriga 900 °C) materjali lagunemine soovitud oksiidideks. Viimase toruahju otsast 9 cm kaugusel asus sünteesitud materjali kogumissüsteem, mis koosnes anorgaanilisest mikrofiiberfiltrist (Whatman Glass Microfiber Filters Ø150 mm), gaasi jahutussüsteemist ja vaakumpumbast (SKV-tec UG). Filtri pealt koguti sünteesitud oksiidne pulber pintsliga õrnalt filtrit pühkides.

3.3.3 Pulbri termiline eeltöötlemine

Saadud oksiidne pulber särrati ehk eeltöödeldi termiliselt 700°C juures laboratoorses kõrgtemperatuurises muhvelahjus (Carbolite, HTF 1700), et tagada kõigi soolade lagunemine soovitud oksiidideks ja vabanemaks orgaanilistest juhuslikest lisanditest enne tablettideks pressimist. Selleks asetati kogutud pulber kahe Al_2O_3 tiigli vahele, mille mõõtmed olid 7.5 cm x 5 cm x 2 cm. Pulber asetati tiiglisse nii, et see täitis võimalikult ühtlaselt ühe tiigli põhja ja teine tiigel asetati tagurpidi esimese peale. Nimetatud tegevus oli vajalik, et eeltöötlemise käigus ei satuks töödeldavale pulbrile võõrühendeid. Samuti oli oluline, et termiliselt töödeldava pulbri läheduses oleks temperatuurigradient ühtlane ja ei toimuks ebaühtlast särdamist.

3.3.4 Substraadi valmistamine

Termiliselt eeltöödeldud $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ pulbrist valmistati tabletid, kasutades pressvormi mille diameeter oli 11 mm. Selleks kaaluti 0,2 g pulbrit, mis kanti pressvormi põhja. Rakendades jõudu 35 kN, pressiti tabletid keskmise paksusega 0,4 mm.

3.3.5 Tablettide termiline töötlemine

Saadud tabletid paagutati kahe 9.2 cm x 9.2 cm x 1 cm mõõtmetega Al_2O_3 plaadi vahel. Paagutamise eesmärgiks oli osakeste kõrgel temperatuuril toimuvast difusioonist tingitud homogeensema ja suurema terakese suurusega materjali saamine. Plaatidega kontakti ja tableti piirpinna Ba^{2+} ioonidest vaesumise vältimiseks paagutati tablette $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ pulbri sees. Al_2O_3 plaadid olid vajalikud, et objektide läheduses oleks temperatuurigradient ühtlane

ja ei toimuks ebaühtlast paakumist. Paagutamine viidi läbi laboratoorses kõrgetemperatuurises muhvelahjus (Carbolite, HTF 1700).

3.3.6 Poleerimine

Termiliselt töödeldud tabletid poleeriti mehaaniliselt kahe erineva karedusega liivapaberiga (Mirka EcoWet P1500 ja P2500) ning 50 nm-i osakese suurusega Al_2O_3 suspensiooniga (BUEHLER Gamma Micropolish Deagglomerated Alumina 0.05).

3.4 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi valmistamine

3.4.1 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi valmistamine pihustuspürolüüsi meetodil

3.4.1.1 Lahuste valmistamine

Kirjanduses toodud andmete põhjal valiti lahuste kontsentratsiooniks 0.1 M [21]. Lahuse soolade moolsuhe arvutati vastavalt valemile $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Lahused valmistati järjekorras, kus kõigepealt lahustati vajalikud soolad vees ning seejärel lisati vajalikud solvendid. Lahuse valmistamiseks kaaluti soolade arvutatud kogused analüütilisel kaalul (Precisa XB 220A) ja lahustati vajalikus koguses Milli-Q vees, et lõpptulemusena saada 0.1 M kontsentratsiooniga lahus. Seejärel lisati kõrgema keemistemperatuuriga (kuni 231 °C) orgaaniline solvent, et tõsta tilga eluiga aerosoolis kuuma pinna lähedal, kindlustada substraadi märgamine ja sellega tagada soolade ühtlane sadenemine substraadi pinnal.

3.4.1.2 Sadestiste uurimine

Enne toorkihtide sünteesimist uuriti sadestiste morfoloogiat ja pinna kattumist valgusmikroskoobiga (Meiji MX 8530). Hinnati soolade sadenemist ja ruumilist jaotumist kõigepealt klaassubstraadil (Microscope Slide, CAT. NO. 7101, 25.4x76.2x1 mm) ning seejärel sünteesis kasutataval 10 mol% ütrium-dopeeritud baariumtsearaadi tabletil ($\varnothing 10 \times 0.3$ mm).

3.4.1.3 Termiline analüüs

Termiline analüüs viidi läbi, et teha kindlaks kasutatavate soolalahuste lagunemise ulatusmäärad vastavates temperatuurivahemikes. Kuna töös kasutatud soolad on kõrge lagunemistemperatuuridega, siis tehtud analüüs oli oluline eelkõige termilise töötlemise temperatuurirežiimi väljatöötamisel. Saadud andmete põhjal sai määrata temperatuurid millest alates ei toimunud termiliselt töödeldavas kihis enam olulist massikadu. See võimaldas valida sobiva kuumutusprofiili sadestatud kihtide termiliseks töötlemiseks. Analüüs viidi läbi

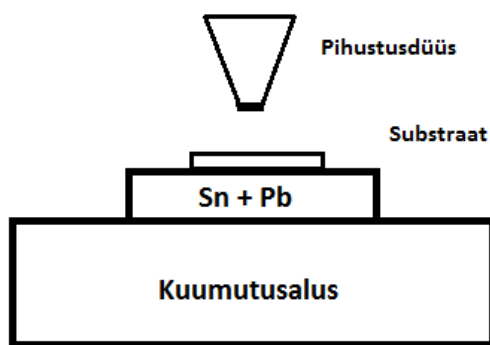
NETZSCH STA 449 F3 Jupiter seadmel, kus keraamilisse tiiglisse mahuga 30 µL pipeteeriti 20 µL lahust ja kuumutati kuni 1000 °C-ni (kuumutuskiiirusega 10 °C/min 21% O₂ + 79% N₂ atmosfääris, gaasivoolukiirusega 60 mL/min).

3.4.1.4 Pliidi temperatuurirežümi optimeerimine

Kuna praktiliste mõõtmiste käigus (AHLBORN ALMEMO® 2590, K-tüüpi termopaar) selgus, et pihustusprotsessil kandegaas jahutab pinda ja substraadi pinnatemperatuur stabiliseerub algtemperatuurist madalamal väärtusel, siis valiti termogravimeetriliste ja substraadi pinnatemperatuuri mõõtmiste alusel kuumutusala temperatuur, mis kindlustaks lahusti täieliku aurustumise ja sellega vähendaks toorkihi termilisel töötlemisel tekkivaid pingeid, mis põhjustaks hiljem kihtide pragunemist.

3.4.1.5 Lahuse pihustamine

Toorkihi süntees viidi läbi joonisel 2 kujutatud katseseadmega. Proov asetati tina ja plii eutektilise segu vanni peale, mis omakorda asetati kuumutusale (IKA C-MAG 4, elektriküte). Kuumutussüsteem asus arvutiga juhitava liikumisraamil (Zaber electronics). Liikumisraami eesmärgiks oli seda teatud intervalli tagant pihustusdüüsi all ringi liigutades kindlustada pinna võimalikult ühtlane katmine. Sonaer PG241 Ultrasonic Particle Generator pihustusdüüsi ja kaetava substraadi vaheline distant oli 1,5 cm ja pinnatemperatuur 250 °C.



Joonis 2. Pihustuspürolüüsiks kasutatud katseseadme skeem.

Garanteerimaks optimaalse pinnatemperatuuri püsimist solvendi väljapõlemiseks, katkestati kandegaasi voog substraadile aegajalt keset katmistsükli. Üks katmistsükkel kestis 60 sekundit ja sellele järgnev stabilisatsiooniaeg oli sama pikk. Stabilisatsiooniaja jooksul ainet pinnale ei jõudnud ja temperatuur kaetava objekti pinnal taastus. Niimoodi kaeti pinda 60 tsükli vältel. Selliselt vähendati solvendirikka kihi tekkimise ohtu ja välditi termilisel töötlemisel kihi kokkutõmbumisest tingitud defekte tekitavaid pingeid. Peale katmist jahutati substraadid toatemperatuurini ja eemaldati kuumutusaluselt edasiseks karakteriseerimiseks.

3.4.2 BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} kihi valmistamine magnetronsadestusmeetodil

BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} kile sadestamiseks kasutati AJA International UHV magnetronsadestamise süsteemi. Põhivaakumiks valiti 10⁻⁹ Torri, Ar+O₂ gaasisegu summaarseks rõhuks 8 mTorri (Ar 0.625 Torr l s⁻¹, O₂ 0.0625 Torr l s⁻¹), proovi temperatuur oli 250 °C ja pinna puhastamiseks plasmaga kasutati 15 W elektriliss võimsusega puhastit. Sadestamise kestvus oli 4 tundi 40 minutit ja märklaud asus proovist 18 cm kaugusel. Reaktiivne sadestamine teostati samaaegselt kahelt märklaualt, kasutades 170 W pulseeritud alalisvoolu (3 μs, 100 kHz). Märklauana kasutati 7,62 cm diameetriga Zr_{0.9}Y_{0.1} (>99.9 %) ja Ba (99.5 %) objekte ning 150 W raadiosageduslikku (RF) vooluallikat. Protsessi parameetrite optimeerimise käigus ilmneseid probleemeid 6 mm paksu silindrilise Ba-märklaua kontakti oksüdeerumisega, mille tulemusel see lühistus. Probleemi vältimiseks asendati see indiumiga vaskplaadile kinnitatud Ba-märklauaga. Faasipuhaste ja õige stöhhiomeetriaga BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} kilede saamiseks varieeriti mitmetes katsetes Ba ja Zr_{0.9}Y_{0.1} sadestamisintensiivsusi, hapniku osarõhku ja substraadi temperatuuri.

3.4.3 BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} kihtide termiline töötlemine

Selleks, et viia lõpule soolade lagunemine ja saada gaasitihe võimalikult suurte terakeste suurusega membraan, paagutati kvaliteetseid toorkihte (lisa 3.1 ja 3.3) kahe Al₂O₃ plaadi vahel. Plaatide mõõtmeks olid 9,2 cm x 9,2 cm x 1 cm. Objekt asetati plaatide vahele nii, et paagutatav toorkiht ülemise plaadiga kontakti ei sattunud, kuid oli samas toetatud alumisele plaadile. Plaadid olid vajalikud, et paagutamise käigus ei satuks objektidele võõrühendeid ning objektide läheduses oleks temperatuur ühtlane. Paagutamine viidi läbi laboratoorses kõrgetemperatuurises muhvelahjus (Carbolite, HTF 1700). Paagutamisprogrammi optimeeriti, toetudes termogravimeetriliste mõõtmiste andmetele ning eelnevalt saadud tulemustele.

3.4.4 Membraanide elektrokeemiline karakteriseerimine

Uuritavate objektide elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi Carbolite MTF 12/38/400 keraamilises toruahjus 1,5 cm diameetriga Al₂O₃ torus. Mõõtmised sooritati temperatuurivahemikus 550 – 800 °C. Kõigepealt kanti objektide mõlemale küljele 7 mm diameetriga poorsed plaatinaelektroodid. Seejärel kinnitati elektrilised ühendused plaatinatraatidega elektroodidele. Uuritavad membraanid laeti veega juhtides gaasisegu läbi Milli-Q veega täidetud nõu. Membraanide küllastumine kestis kuni 12 tundi. Igal

temperatuuril uuriti süsteeme kahes erinevas gaasisegus (üks gaasisegu sisaldas 95% Ar ja 5% H₂, teine gaasisegu sisaldas 50% Ar ja 50% H₂) esmalt avatud ahela potentsiaalil ning seejärel polariseeritud olekus.

3.4.5 Stabiilsustestid CO₂ keskkonnas

Kuna kirjanduses on kirjeldatud BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} termodünaamilist ebastabiilsust happeliste gaaside keskkonnas, sooritati sünteesitud membraanide esmased stabiilsuskatsed, kus neid hoiti 24 tunni vältel 700 °C juures 100% CO₂ keskkonnas [3]. Seejärel analüüsiti katseobjekte skanneeriva elektronmikroskoobiga (lisa 6.1).

4 Tulemused ja arutelu

4.1 Lähtesoolade termiline analüüs

Töös kasutatud soolade ning nende segu lagunemistemperatuurid määrati diferentsiaalse termilise analüüsi meetodil. Kirjanduse põhjal hinnati võimalikke lagunemismehhanisme. Uuriti termilisele lagunemisele iseloomulikke seaduspärasusi nii komponentide kui ka soolade segu puhul. Kuna edasised katsed viidi läbi õhu käes, siis valiti gaasisegu koostiseks sünteetiline õhk, ehk 79% lämmastikku ja 21% hapnikku. Baariumkloriidihüdraadi puhul on diferentsiaalkalorimeetrilisel kõveral selgelt näha kahte endotermilisele protsessile vastavat piiki 100 °C ja 160 °C juures (lisa 1.1), millele ilmselt vastab kahe kristallvee molekuli eraldumine. Nende kahe piigi summaarne massikadu (13%) on lähedane teoreetilisele massikaole, mis vastab kahe kristallvee molekuli eraldumisele (14%). Umbes 500 °C juures ilmnev väiksemale eksotermilisele protsessile või paralleelset endotermilist protsessi peegeldav ala võib viidata monokliinse kristallstruktuuri asendumisele ortogonaalsega, mis on iseloomulik anhüdraatsele baariumkloriidile (lisa 1.1). Üttriumkloriid-heksahüdraadi lagunemise puhul (lisa 1.2) on diferentsiaalkalorimeetrilisel kõveral näha kahte endotermilisele protsessile vastavaid piike vahemikus 120 °C-st 240 °C-ni, millele vastab massikadu 37%. Kuna tegemist on heksahüdraadiga ja kristallveed moodustavad 35% kogumassist, võib neid piike seostada kristallvee molekulide eraldumisega. Järgmine massikadu toimub 400 °C ümbruses ja seda võib seostada soola osalise lagunemisega. Temperatuuri edasisel tõustumisel eksotermiline protsess hääbub. Temperatuurile 1200 °C vastav massikadu on 59% ja see vastab soola täielikule lagunemisele (teoreetiline massikadu 63%) (lisa 1.2). Tsirkooniumatsetüülatsetonaadi lagunemine on keerukam protsess (lisa 1.3). Massikadu algab 200 °C juures (ühendi teoreetiline sulamistemperatuur on 191 °C) ja aeglustub 543 °C juures (lisa 1.3). Vahemikus 543 °C-st kuni 1170 °C-ni piirdub edasine massikadu vaid 3 %-ga. Antud ühendi termiline lagunemine on eksotermiline protsess, mis kulmineerub 700 °C juures. Lõplik massikadu on 58%, mis erineb oluliselt tsirkooniumatsetüülatsetonaadi täielikule termilisele lagunemisele vastavast teoreetilisest väärtusest (75%). Selle põhjuseks võib olla kuumutamisel proovi pinnale tekkiv oksiidikiht, mis takistab antud orgaanilise ühendi edasist termilist lagunemist. Tekkinud oksiidikihti ja selle alla jäänud musta oksüdeerumata süsinikühendit võis pärast analüüsi läbiviimist ka silmaga näha. Kihtide sünteesiks kasutatud soolalahuse kohta saadud diferentsiaalkalorimeetrilisel kõveral esineb kaks endotermilisele protsessile vastavat piiki temperatuuridel 100 °C ja 150 °C. Esimesele piigile vastav massikadu on veidi üle 6%, mis

on väga lähedane teoreetilisele vee massile uuritavas lahuses (6.55%). Järgnevalt toimub tõenäoliselt madalaima sulamistemperatuuriga soola sulamine ja osaline lagunemine. Sarnaselt orgaanilise tsirkooniumsoola termilisele lagunemisele on ka soolade segu lõplik massikadu teoreetilisest väiksem. Selle põhjuseks võib samuti tuua oksiidikihi moodustumise soolade pinnale, mis takistab edasist lagunemist. Pihustuspürolüüsil kasutatud töölahuse puhul ei tohiks antud probleem olla aktuaalne kahel põhjusel. Esiteks on soolad lahustatud solvendis, kus nende kontsentratsioon ei lähene küllastuskontsentratsioonile. Teiseks toimub ultrahelimeetodil tekitatud tilkade substraadile kandumisel väikeses koguses soolade ühtlane jaotumine üle pinna (pinnal tilkade diameeter ~15 µm). Need asjaolud peaksid kindlustama aine homogeense termilise lagunemise.

Termilise analüüsi läbiviimisel on uuritav sool asetatud 0.3 ml silindrilisse Al_2O_3 tiiglis. Proovi pinnale tekkiv oksiidkiht võib blokeerida ülejäänud tiiglis allpool asuva materjali ümbritsevast atmosfäärist ning seega takistada selle lagunemist, mis teeb efektide täpse hindamise võimatuks. Termilise analüüsi käigus püüti eelkõige leida kinnitust, et kihtide termilise töötlemise temperatuuridel lagunevad kasutatud soolad täielikult. Eeldusel, et kihi sünteesil on soolad üle substraadi ühtlaselt jaotunud ja ei esine varem mainitud oksiidikihi blokeerivat mõju soola lagunemisele, võib järeldada, et kihtide termilise töötlemise käigus lagunevad kõik soolad täielikult.

4.2 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ substraadi valmistamine

Pihustuspürolüüsil sünteesitud substraadipulbri analüüsist selgus, et lisaks soovitud $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ faasile (BCY) sisaldas pulber suures hulgas BaCO_3 , mille teke on atmosfääris sisalduva CO_2 tõttu termodünaamiliselt soodustatud (lisa 2.1) [3]. Kuna pulbri valmistamiseks kasutatud aerosool kandub toruahjustest läbi aeglaselt, hakkavad soolad erineval ajamomendil lagunema ja oksüdeeruma. Tulemuseks on erinevate lahuses esinevate katioonide lihtoksiidid ja muud oksiidsed vormid, mis antud temperatuuril ja ahjust läbi kandumise aja jooksul soovitud kompleksoksiidiks edasi ei reageeri. Nii ei lagune ka tekkiv BaCO_3 hetkeliselt ja seetõttu töödeldi (särdamine) saadud pulbrit 700 °C juures 10 tundi. Valitud temperatuur kindlustas, et toimuks soovimatu karbonaadi lagunemine, kuid et ei leiaks veel aset pulbri paakumist põhjustavat osakeste vahelist difusiooni. Termiliselt töödeldud pulbri difraktogrammist selgus, et BaCO_3 piigid olid asendunud soovitud $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ piikidega (lisa 2.2). Veel võib difraktogrammil märgata väga madala intensiivsusega BaSiO_4 piike. Viimaste tekkepõhjuseks võib pidada pulbrisse sattunud võõrühendeid, mis pärinevad suure

tõenäosusega pulbri kogumiseks kasutatud anorgaaniliselt klaasfiltrilt. Röntgendifraktsioonanalüüsi kohaselt oli $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ substraat pärast kõrgtemperatuurset paagutamist 1500 °C juures faasipuhas, mis ei tähenda, et väikeses koguses olnud räniühend oleks süsteemist kadunud. Ilmselt vastav räniühend hajus paagutamise käigus ja samal ajal $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ piikide intensiivsus tõusis, mistõttu teravad räniühendit kajastavad piigid ei ole enam nähtavad. Pärast paagutamist poleeriti $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ substraat mehaaniliselt. Tulemuseks saadi üle terve tableti ühtlasema pinnaga objekt (lisa 2.3), millele sadestati $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihid. Pärast $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ pinna poleerimist saadud difraktogrammidel täheldati ütriumdopeeritud tseeriumoksiidi piikide algeid, mis viitavad asjaolule, et ilmselt räniühendisse seotud baarium põhjustab perovskiitses tsearaadis baariumi puudujäägi, mis ilmselt viib väikese koguse ütriumdopeeritud tseeriumoksiidi tekkele $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ lähtetabletis.

Elektronmikroskoopiaanalüüsi andmetest selgus, et ka pärast poleerimist esines substraadi pinnal konarusi. Poleerimise käigus toimus pinnalt kohati ebaühtlane materjali eemaldamine, mille tulemusena tekkisid kuni 2 µm läbimõõduga madalamad alad (lisa 2.3). Saadud substraatide keskmine läbimõõt pärast poleerimist oli ~300 µm (lisa 2.4).

4.3 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ toorkihtide valmistamine

Kvaliteetseid $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ toorkihtide sünteesiti kahe meetodiga, nagu detailsemalt kirjeldatud eelnevates peatükkides. Kinnitust sai kirjanduses toodud fakt, et vaakumsadestusmeetoditega saadud kihid on ühtlasemad ja väiksema poorsusega. Sõltuvalt meetodist varieerusid ka kihtide paksused. Optimeeritud pihustuspürolüüsmetodiga valmistatud toorkihi keskmiseks paksuseks saadi ~1 µm (lisa 3.1 ja 3.2). Magnetronsadestusega valmistatud toorkihi paksuseks saadi ~0.6 µm (lisa 3.3). SEM analüüsist selgus, et mõlemad kihid olid tihedad ja substraadi kattumine toorkihiga oli täielik. Kuigi pind oli ühtlaselt kaetud, järgisid toorkihid aluspinna morfoloogiat ja mõlema meetodiga valmistatud kihtide puhul võis märgata üksikuid pindmisi defekte (lisa 3.2 ja lisa 3.4). Siledatel aladel on vaakumsadestusmeetodiga kaetud kiht pisut ühtlasem.

4.4 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihtide termiline töötlemine

Saadud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ toorkihtide töödeldi termiliselt erinevatel režiimidel, et uurida temperatuuriprogrammide mõju kihi kristallograafiale, keemilisele koostisele ja ka elektrokeemilistele omadustele. Toorkihtide töödeldi temperatuurivahemikus 1150 °C kuni 1350 °C. Temperatuurid valiti kirjanduse andmetele toetudes ja eelnevate katsete põhjal.

Kuna $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ on olemuselt väga kapriisne ja kipub termilisel töötlemisel moodustama nii väikeseteralist kui ka erineva keemilise koostisega faase, oli eesmärgiks leida temperatuur, mis on paakumiseks piisavalt kõrge ilma ning materjali keemiline koostis selle käigus oluliselt ei muutuks. Pihustuspürolüüismeetodiga valmistatud kihi puhul poleeritud $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ pinnal näitas difraktogramm lisaks $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ faasile ka ütriumdopeeritud tseeriumoksiidi faasi algeid, samuti nagu leiti poleeritud $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ tableti korral. Temperatuurivahemikus 1150 kuni 1350 °C kuumutatud proovidelt mõõdetud difraktogrammid näitasid kitsaid ja selgeid piike mille põhjal võiks eeldada mõõdetud kihtide küllaltki head kristallilisust. Paakumistemperatuuri kasvades hakkasid $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ piigid nihkuma väiksemate difraktsiooninurkade suunas, mis viitab kristallvõretasandite vahelise kauguse suurenemisele (lisa 4.1). ZrO_2 substraadil piikide nihke efekti näha pole (lisa 4.2). Kuna Ce^{4+} -iooni raadius on suurem kui Zr^{4+} -ioonil, seletaks nimetatud efekt kristallvõre paisumist paagutamistemperatuuri (1150 °C kuni 1350 °C) kasvamisel.

Ütriumdopeeritud baariumtsearaadi ja baariumtsirkonaadi faaside segunemist kinnitab ka pihustuspürolüüsil saadud 1150 °C ja 1350 °C juures paagutatud proovide ristlõigete võrdlus SIMS analüüsil (lisa 4.3). Lisas 4.3 toodud piltidelt ilmneb, et 1150 °C juures paagutatud kihi korral on kiht eristatav tsirkooniumioonide triibuna, 1350 °C juures paagutatud kihi korral on tsirkooniumioonid hajunud ühtlaselt kogu alusmembraanis. Seega, kõrgel temperatuuril, kus ionide difusioon/migratsioon on intensiivsem, ei ole segafaasi teke välistatud. Sellisel juhul oleks tegemist segaelektrolüüdiga, mille puhul on näidatud, et selle keemiline stabiilsus on suurem kui puhtal dopeeritud BaCeO_3 elektrolüüdil [45]. Elektronmikroskoopia analüüsist saadud pihustuspürolüüismeetodil kihi ristlõigete piltidel on näha, et saadud kihtidel esineb suletud poorsust. Peamiselt asuvad suletud poorid substraadi ja kihi piirpinnal. Suunaga välispinnale kihi tihedus suureneb (lisa 4.4). Pealtvaates tehtud elektronmikroskoobi pildid kinnitavad, et läbivat poorsust sünteesitud kihtidel ei esine. Saadud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi keskmine tera suurus on umbes 0.5 µm (lisa 4.5). Magnetronsadestusmeetodiga sünteesitud kihtide ristlõike piltidelt on samuti näha, et läbiv poorsus puudub (lisa 4.6). Kiht on pärast termilist töötlust märgatavalt tihedam kui pihustuspürolüüismeetodiga sünteesitud kile pärast termilist töötlust. Röntgendifraktsioonanalüüs kinnitas, et inertsele safiirsubstraadile sadestatud kihi korral oli tegemist faasipuhta kihiga (lisa 4.8). Elektronmikroskoopia piltidelt on näha, et pind on täielikult kaetud. Kuna kiht on õhuke ja jälgib aluspinna defektseid kohti, esineb kihis üksikuid defekte (lisa 4.7). Erinevalt pihustuspürolüüismeetodiga sadestatud kihist võib

märgata kahe erineva tera suurusjaotusega alasid. Suuremad terakesed on 2-4 μm läbimõõduga, väiksemad kuni 0.5 μm . Selline nähtus kinnitab järjekordselt, et isegi väga kvaliteetsete toorkihtide puhul kaldub antud materjal moodustama pisikeseteralist faasi ja termilise töötamise optimeerimine ei taga suureteralise kihi saamist.

4.5 Membraanide elektrokeemiline karakteriseerimine

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi viie erineva süsteemi (katmata poleerimata substraat, katmata poleeritud substraat, 1150 °C ja 1350 °C juures termiliselt töödeldud pihustuspürolüüsmetodiga valmistatud kihid ja termiliselt töödeldud magnetronsadestatud kiht) jaoks. Kõiki süsteeme uuriti temperatuurivahemikus 550-800 °C niisutatud vesiniku ja argooni keskkonnas ($\sim 3\% \text{ H}_2\text{O}$), varieerides vesiniku kontsentratsiooni ja polarisatsiooni. Mõlemas gaasisegus (vastavalt 4,8% ja 48,5% H_2) uuriti süsteeme nii avatud ahela potentsiaalil kui ka polariseeritud tingimustes (vastavalt 0.1, -0.1 ja 0.2 V). Takistuslike parameetrite määramiseks kasutatud erineval polarisatsioonil mõõdetud impedantsikõverate kõrgsageduslikud osad langesid kokku ja seetõttu kasutati edasisel analüüsil avatud ahela potentsiaalil mõõdetud kõveraid. Avatud ahela potentsiaalil teostatud mõõtmistest koostati Nyquisti graafikud, mille poolkaari Z' teljele ekstrapoleerides või eksperimentaalset kõverat ekvivalentskeemiga modelleerides saadi süsteemi iseloomustavad erinevatele limiteerivatele protsessidele vastavad karakterised takistused. Takistustest arvutatud juhtivuste põhjal koostati Arrheniuse sõltuvused, mille tõusust leiti erinevate süsteemide prootonjuhtivuse aktivatsioonienergiad ja hinnati sünteesitud kaitsekihtide mõju prootontranspordile.

Kirjandusest leitud sarnaste süsteemide elektrokeemilise karakteriseerimise eeskujul määrati Nyquisti graafikult sünteesitud membraanide takistused, kus oli vähemalt kaks poolkaart [39]. Esimene (kõrgsageduslik ala) kirjeldab elektrolüüdis toimuvaid protsesse ja teine (madalsageduslik ala) poorsetel plaatinaelektroodidel toimuvaid protsesse. Takistused määrati nagu on näidatud joonisel lisas 5.1. Esimese poolkaare esimene lõikepunkt kirjeldab protsesse membraanide faasi sisemuses (R_{el}) ja kaare teine lõikepunkt vastavalt summaarseid protsesse nii faasi sisemuses kui piirpindadel ($R_{\text{el}} + R_{\text{tera}}$). Modelleeritud kõveratest saadud takistuste väärtustest arvutati membraanide juhtivused (lisa 5.2). Graafikult järeldeb, et magnetronsadestatud kiht membraani juhtivust märgatavalt ei mõjutanud. Pihustuspürolüüsitud kihid seevastu halvendasid membraani summaarset juhtivust märgatavalt. Selle põhjuseks on ilmselt pihustuspürolüüsil saadud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi osaline

poorsus ja väikene tera suurus, mis suurendab takistust. Seda kinnitab ka oluliselt kompaktsema magnetronsadestatud kihi madalam takistus ja kõrgem summaarne juhtivus.

Arvutatud erijuhtivused on hästi võrreldavad kirjanduses toodutega (tabel 1), jäädes suurusjärku $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (tabel 2). Puhta poleeritud objekti madalaim erijuhtivus on väga tõenäoliselt tingitud poleeritud pinna ja Pt elektroodi väiksemast kontaktpinnast võrreldes erinevate sünteesitud kihtide pinnaga või ka pindmiste terade nõrgendatud kontaktist või häiritusest lihvimise tagajärjel, mis ilmselt taastus pärast termilist töötlust.

Temperatuur	$\delta, \text{ S cm}^{-1}$	Viide
600 °C	2.41E-03	[18]
600 °C	9.00E-03	[46]
630 °C	1.10E-02	[24]

Tabel 1. Mõningad kirjanduses toodud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihtide juhtivused erinevatel temperatuuridel.

Objekt	$\delta, \text{ S cm}^{-1} (5\% \text{ H}_2)$	$\delta, \text{ S cm}^{-1} (50\% \text{ H}_2)$
Puhas poleeritud	5.65E-04	6.42E-04
Puhas poleerimata	1.62E-03	1.84E-03
Magnetronsadestus	1.67E-03	1.83E-03
Pihustuspürolüüs (1150 °C)	1.40E-03	1.57E-03
Pihustuspürolüüs (1350 °C)	1.28E-03	1.25E-03

Tabel 2. Uuritud membraanide erijuhtivused 600 °C juures niisutatud Ar ja H_2 keskkonnas (3% H_2O).

Koostatud Arrheniuse graafikute tõusudest arvutati iga süsteemi jaoks elektrolüüdi faasi sisemusele iseloomulikud ($E_{a,el}$), terade kontaktpinna läbimiseks vajalikku aktivatsioonienergiat iseloomustavad ($E_{a,tera}$) ja summaarset protsessi iseloomustavad ($E_{a,summ}$) ioontranspordi aktivatsioonienergiad (lisa 5.3 ja lisa 5.4). Kuna graafikutel esines kaks erineva tõusuga temperatuuride vahemikku (lisa 5.5), arvutati mõlema vahemiku jaoks eraldi aktivatsioonienergiad (madalam temperatuurivahemik on 550 – 650 °C, kus esineb puhas prootonjuhtivuse ala ja kõrgem on 650 – 800 °C, kus esineb segajuhtivus). Selgus, et madalamas temperatuurivahemikus omasid poleeritud puhas substraat, magnetronsadestusega valmistatud kiht ja 1150 °C juures termiliselt töödeldud pihustuspürolüüsiga valmistatud

kihtide summaarsete protsesside ($E_{a, \text{summ}}$) aktivatsioonienargiad küllaltki sarnased (0.34-0.42 eV). Röntgendifraktsioonanalüüsist selgus, et 1150 °C juures valmistatud membraani ühikraku suurus vastab faasipuhale $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (lisa 4.1). Samuti on magnetronsadestatud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kiht faasipuhas. Mõlemad faktid seletavad, miks aktivatsioonienargiad on väga sarnased. 1350 °C juures töödeldud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi aktivatsioonienargia on aga oluliselt kõrgem (0.66 eV). Põhjuseid võib olla mitu. Esiteks varasemalt mainitud faaside segunemine, kus kõrge termilise töötlemise temperatuuri juures toimub kahe elektroliidikihi segunemine ja kuna segafaasi juhtivus on puhtast $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ faasist madalam, on ka objekti aktivatsioonienargia kõrgem. Seda kinnitab ka $E_{a, \text{el}}$ kasv. Lisaks faasi sisemust iseloomustava aktivatsioonienargia kasvule suureneb märkimisväärselt ka terade piirpinna läbimist iseloomustav aktivatsioonienargia, $E_{a, \text{tera}}$ mis näitab soovimatuid muutusi uuritava kihi terade piirpinnal termilise töötluse käigus. Puhta poleerimata membraani kõrgemat aktivatsioonienargiat saab seletada pindkihi keemilise koostise muutumisega, mille puhul pind vaesub kõrgel temperatuuril termiliselt töödeldes Ba^{2+} -ioonidest ja tekkinud faasi aktivatsioonienargia on oluliselt kõrgem poleeritud membraaniga võrreldes (0.42 eV poleeritud vs 0.61 eV poleerimata membraanil). Võimalik on ka soovimatute reaktiivsete mikrolisandite kogunemine membraani pindkihti ja terade piirpindadele. Sellised pindühendid ja faasid pole detekteeritavad XRD meetodil aga omavad olulist mõju prootoni liikuvusele materjalides. Kõrgemas temperatuurivahemikus esineb Arrheniuse graafikute põhjal ja kirjanduse andmeil prooton- ja oksiidioon- segajuhtivuslik ala, mida iseloomustavad aktivatsioonienargiad on lisas toodud täiendava informatsioonina (lisa 5.4), ilma interpretatsioonita, mille teostamine nõuab lisakatseid ja pole käesoleva töö rõhuasetuse kontekstis vajalik.

Terade piirpinna juhtivuste analüüsist järeldub, et vahemikus 550 – 650 °C (puhas prootonjuhtivuse ala) sõltub aktivatsioonienargia teralise piirpinna keemilisest koostisest. Põhjuseks võib olla BaO lahkumine kihist kõrgel termilise töötlemise temperatuuril, mille tõttu piirpinnale tekib Y^{3+} dopant-ioonide liig ja saab võimalikuks varem mainitud prootoni lõksustumise nähtus. Seda kinnitavad ka katsed, kus kihi sünteesis kasutati BaO liias ja saadi madalama aktivatsioonienargiaga faasipuhas $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ membraan [47]. Alternatiivseks terade piirpinna kõrge aktivatsioonienargia põhjuseks võib olla prootontranspordiks vajaliku Y^{3+} dopant-ioonide puudumine terade piirpinnalt, mis antud töös valitud suure dopant-iooni sisalduse juures on pigem vähetõenäoline. Seega võib eeldada, et terade piirpinna juhtivus sõltub käesolevas töös summaarsest piirpindade hulgast mida

laetud osake peab läbima ja piirpindade keemilise koostise muutumisest BaO lahkumise tõttu. Samuti seletaks see, miks kompaktne ja tihe (väike terakeste piirpind) magnetronsadestusega valmistatud kile omab väga väikest aktivatsioonienergiat (0.30 eV). Samal ajal poorsema ja suurema piirpinnaga pihustuspürolüüsmetodiga valmistatud kihi terade piirpinna aktivatsioonienergia on oluliselt kõrgem (0.97 eV).

4.6 Stabiilsustestid CO₂ keskkonnas

Kinnitust leidis eeldus, puhas BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} moodustab CO₂ keskkonnas kergesti karbonaate ning pinnamorfoloogia muutus märkimisväärselt võrreldes puhta poleeritud substraadiga (lisa 2.3), kattudes valgete terakestega (lisa 6.1). Samasugust muutust on täheldatud ka kirjanduses, kus pind kattub ühtlaselt teralise struktuuriga [45]. Antud töö raames ei käsitletud membraanide elektrokeemilise käitumise muutumist degradeerumisel, aga teostati esimesed mõõtmised ning töötati välja süsteem, et elektrokeemiliselt mõõta CO₂ mõju töötava prootonjuhtkütuseelemendi katoodile ja anoodile.

5 Kokkuvõte

Antud magistritöös uuriti $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ substraadile nii pihustuspürolüüs- kui ka magnetronsadestamise meetodil sünteesitud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihtide omadusi. Töö eesmärgiks oli võrrelda magnetronsadestus- ja pihustuspürolüüsmeetodi valmistatud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihtide keemilisi ja kristallograafilisi omadusi ning kahekihiliste elektrolüütide elektrokeemilist käitumist. Uuritud materjalide karakteriseerimiseks kasutati skanneeriva elektronmikroskoopia (SEM), termilise analüüsi, röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD), elektrokeemilise impedantsspektroskoopia (EIS) ja lennuaja sekundaarioonide mass-spektromeetria (ToF-SIMS) meetodeid.

Töö tulemused näitasid, et magnetronsadestamise meetodil saadud kihid olid pihustuspürolüüsiga valmistatud kihtidega võrreldes tihedamad ja esines vähem poorsust. Kihtide keskmine paksus magnetronsadestusmeetodil oli $0.6\ \mu\text{m}$ ja pihustuspürolüüsmeetodi puhul $2\ \mu\text{m}$. Mõlema meetodiga valmistatud kihid katsid pinda täielikult, aga substraadi pinnamorfoloogia tõttu esines samuti üksikuid defekte. Saadud kihid olid algselt faasipuhtad. Kõrgematel termilise töötlemise temperatuuridel näitas röntgendifraktsioonanalüüs uuritava kihi ja $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ alussubstraadi segunemist, millele viitas $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ piigi nihkumine suurema ühikraku suunas ja tsirkooniumioonide massiülekanne (hajumine) läbi $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ membraani nagu tõestas TOF-SIMS analüüs.

Valmistatud kihte ja ka puhast substraati karakteriseeriti elektrokeemiliselt impedantsspektroskoopia abil. Leiti, et magnetronsadestatud kiht ei mõjutanud oluliselt membraani juhtivust või pinnakareduse kasvu tõttu parandas seda. Pihustuspürolüüsiga valmistatud kihtide juhtivus oli madalam puhta substraadi omast, mille põhjuseks on osaline poorsus ja väikseteralisest faasist tingitud suur $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi takistus.

Summaarsed ionitranspordi aktivatsioonienergiad kasvasid enim termilise töötlemise mõjul. Kõrgel temperatuuril töödeldud pihustuspürolüüsiga valmistatud kihi aktivatsioonienergia oli oluliselt suurem ($0.66\ \text{eV}$) kui madalamal temperatuuril töödeldud kihil ($0.39\ \text{eV}$). Leiti, et põhjuseks on erinevate faaside segunemine ja terade piirpinna takistuse tõus, mille tagajärjel on ionide transport raskendatud. Puhta poleerimata membraani kõrge aktivatsioonienergia põhjuseks on tõenäoliselt piirpinna lähedase kihi Ba^{2+} -ioonidest vaesumine, või mikrolisandite kogunemine piirpinnale, mille tagajärjel tekkinud faas halvendab membraani prootonjuhtivaid omadusi. Terade piirpinnaprotsesside aktivatsioonienergiat mõjutas enim piirpindade hulk midaioon peab läbima, ehk tera suurus ja

võimalik piirpinna keemilise koostise muutus (Ba^{2+} -ioonidest vaesumine). Seetõttu oli pihustuspürolüüsmeetodil valmistatud kihi korral (väiksemateralisem, rohkem terade piirpindu) aktivatsioonienergia (0.97 eV) kõrgem kui magnetronsadestusmeetodil valmistatud kihi korral (0.30 eV).

Esmased teostatud stabiilsustestid CO_2 keskkonnas näitasid kihtide kaitsvat mõju ja ainult puhta substraadi puhul täheldati pinnamorfoloogia muutust. Töö edasises faasis hinnatakse kaitsvate kihtide mõju membraanide elektrokeemilistele omadustele pikajalistes testides.

6 Tänuavaldused

Töö autor avaldab tänu ja austust Tartu Ülikooli füüsikalise keemia õppetooli doktorant Mihkel Vestlile, vanemteadur Gunnar Nurgale ja professor Enn Lustile, kelle nõu ja jõuga valmis magistritöö sellisel kujul. Samuti soovib autor südamest tänada Tartu Ülikooli geoloogia osakonna professor Kalle Kirsimäed ja vaneminsener Jaan Aruvälja, kes aitasid sooritada röntgendifraktsioon- ja elektronmikroskoopanalüüse. Mainimata ei saa jätta ka Tavo Romanni, kes aitas magnetronsadestatud kihtide sünteesimisega. Viimaks tänan kogu Tartu Ülikooli füüsikalise keemia õppetooli inimesi hea töökeskkonna ja kannatlikkuse eest!

Autor tänab järgmisi asutusi, kelle vahenditest uurimustööd toetati: Eesti Teadusagentuuri grant ETF 8865, Eesti Teaduse Tippkeskus (projekt TK177 “Kõrgtehnoloogilised materjalid jätkusuutlikuks arenguks”) ja Eesti Energia Tehnoloogia projekt 3.2.0501.10-0015.

7 Synthesis and characterization of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ bilayer electrolytes for solid oxide electrolyzers

The aim of this study was to compare chemical, crystallographic and electrochemical properties of ceramic bilayer $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ membranes with thin $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ films synthesized using ultrasonic spray pyrolysis and reactive magnetron sputtering method. The precursor material and thin films were characterized using scanning electron microscopy (SEM), simultaneous thermal analysis (STA), X-ray diffraction analysis (XRD), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS).

The results indicated that the thin films obtained by magnetron sputtering were more dense and had less porosity compared with the films obtained using spray pyrolysis. The average thickness for thin films were 0.6 μm for magnetron sputtered and 2 μm for spray pyrolyzed layer, respectively. For both methods, synthesized thin films fully covered the substrate, however on the account of substrate morphology few defects could be noticed. After thermal post-treatment the phase pure thin films were obtained. By varying thermal post-treatment temperature of the thin films, mixing of the $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ phases were noticed.

Both the substrate and bilayer thin films were electrochemically characterized by impedance spectroscopy. The results indicated that the conductivity was not influenced or was increased by the magnetron sputtered thin film for having greater surface roughness. For the spray pyrolyzed thin film the conductivity was decreased because of some closed porosity and large grain boundary interface which increased the grain boundary resistance.

Activation energies for ionic transport were found to depend mostly on the temperature of the thermal post-treatment so that the activation energy for the thin films treated with higher temperature had higher activation energy (0.66 eV) compared with the lower thermal treatment thin films (0.39 eV), which was probably due to the higher mixing of the $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ phases with the increased thermal post-treatment temperatures. The high activation energy for unpolished $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ substrate was explained with the change in chemical composition, especially Ba^{2+} ion depletion from the $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ crystal lattice during the high temperature thermal post-treatment.

For the grain boundary processes the main factor influencing the activation energies was found to be high total grain boundary interface (small grains) and alteration of its chemical composition (Ba^{2+} ion depletion from the crystal lattice). For this reason the activation energy for the spray pyrolyzed thin film (large total grain boundary interface) was much larger compared with the magnetron sputtered thin film (0.97 eV vs 0.30 eV, respectively).

Also first stability tests in the CO_2 environment were conducted due to very bad chemical stability of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ in the environments containing acidic gases. As expected, noticeable changes in the morphology of substrate surface were observed. First electrochemical measurements have been conducted to evaluate protective function of the $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ membranes in a long-term stability test.

8 Kasutatud kirjanduse loetelu

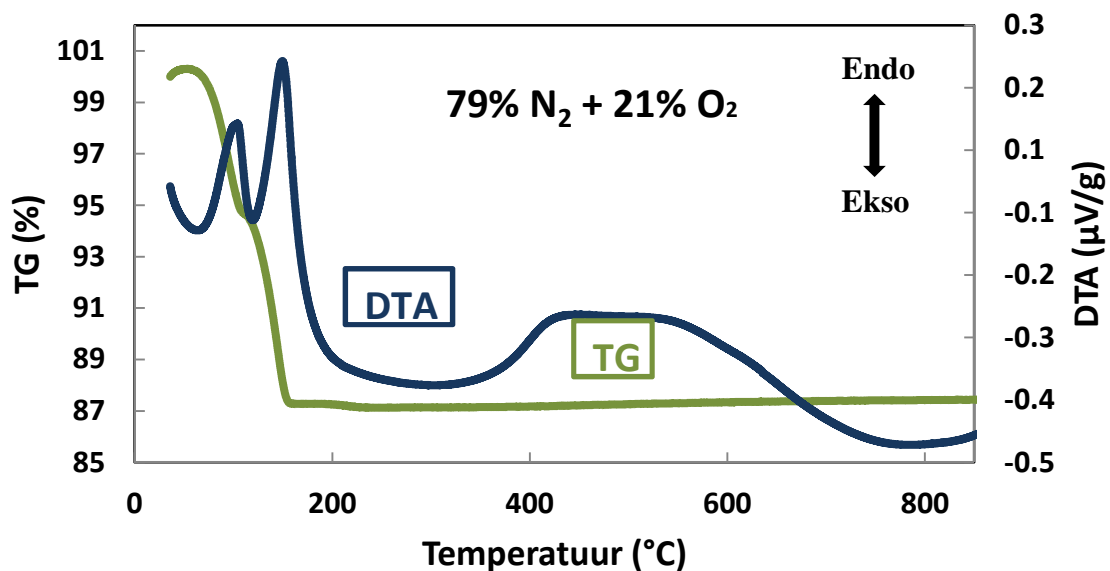
- [1] M. Kaltschmitt, W. Streicher, A. Wiese, Renewable Energy: technology, economics and environment, Springer, New York, 2007.
- [2] M.N. Manage, D. Hodgson, N. Milligan, S.J.R. Simons, D.J.L. Brett, A techno-economic appraisal of hydrogen generation and the case for solid oxide electrolyser cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 5782–5796.
- [3] K.D. Kreuer, Proton Conducting Oxides, *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 333–359.
- [4] T. Shimada, C. Wen, N. Taniguchi, J. Otomo, H. Takahashi, The high temperature proton conductor $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 289–292.
- [5] F. He, D. Song, R. Peng, G. Meng, S. Yang, Electrode performance and analysis of reversible solid oxide fuel cells with proton conducting electrolyte of $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 3359–3364.
- [6] D. Han, K. Shinoda, S. Sato, M. Majima, T. Uda, Correlation between electroconductive and structural properties of proton conductive acceptor-doped barium zirconate, *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 1243–1250.
- [7] L. Malavasi, C. A. J. Fisher, M. S. Islam, Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features, *Chemical Society Reviews* 39 (2010) 4370–4387.
- [8] Y. Liu, R. Ran, M. O. Tade, Z. Shao, Structure, sinterability, chemical stability and conductivity of proton-conducting $\text{BaZr}_{0.6}\text{M}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membranes: The effect of the M dopant, *Journal of Membrane Science* 467 (2014) 100–108.
- [9] Y. Yamazaki, P. Babilo, S. M. Haile, Defect Chemistry of Yttrium-Doped Barium Zirconate: A Thermodynamic Analysis of Water Uptake, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 6352–6357.
- [10] N. Bonanos, Transport-Properties and Conduction Mechanism in High-Temperature Protonic Conductors, *Solid State Ionics* 53 (1992) 967–974.
- [11] Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J. C. Lucio-Vega, C. P. Grey, S. M. Haile, Proton trapping in yttrium-doped barium zirconate, *Nature Materials* 12 (2013) 647–651.
- [12] M. D. Goncalves, P. S. Maram, R. Muccillo, A. Navrotsky, Enthalpy of formation and thermodynamic insights into yttrium doped BaZrO_3 , *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 17840–17847.
- [13] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S. M. Haile, Cation non-stoichiometry in yttrium-doped barium zirconate: phase behavior, microstructure, and proton conductivity, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 8158–8166.
- [14] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S. M. Haile, High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 2755–2762.
- [15] P. Babilo, S. M. Haile, Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO , *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005) 2362–2368.

- [16] C.-Y. Yoo, D. S. Yun, J. H. Joo, J. H. Yu, The effects of NiO addition on the structure and transport properties of proton conducting $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Journal of Alloys and Compounds* 621 (2015) 263–267.
- [17] S. W. Tao, J. T. S. Irvine, A stable, easily sintered proton-conducting oxide electrolyte for moderate-temperature fuel cells and electrolyzers, *Advanced Materials* 18 (2006) 1581–1584.
- [18] J. Qian, W. Sun, Q. Zhang, G. Jiang, W. Liu, Fabrication and performance of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ bilayer electrolyte for anode-supported solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 249 (2014) 131–136.
- [19] L. Bi, E. Traversa, A Tri-layer Proton-conducting Electrolyte for Chemically Stable Operation in Solid Oxide Fuel Cells, *Solid Oxide Fuel Cells* 13 (2013) 1037–1044.
- [20] P.M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications*, 3rd ed., Elsevier, Oxford, 2010.
- [21] K. Somroop, R. Pornprasertsuk, S. Jinawath, Fabrication of Y_2O_3 -doped BaZrO_3 thin films by electrostatic spray deposition, *Thin Solid Films* 519 (2011) 6408–6412.
- [22] L. Wang, M. H. Habibi, J. I. Eldridge, S. M. Guo, Infrared radiative properties of plasma-sprayed BaZrO_3 coatings, *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 3941–3949.
- [23] X. Chen, L. Rieth, M. Miller, F. Solzbacher, Pulsed laser deposited Y-doped BaZrO_3 thin films for high temperature humidity sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* 142 (2009) 166–174.
- [24] N. Yang, A. Tebano, D. Di Castro, G. Balestrino, A. D’Epifanio, S. Licoccia, E. Di Bartolomeo, Deposition and electrochemical characterization of Yttrium doped Barium cerate and zirconate heterostructures, *Thin Solid Films* 562 (2014) 264–268.
- [25] X. Chen, L. Rieth, M.S. Miller, F. Solzbacher, Comparison of Y-doped BaZrO_3 thin films for high temperature humidity sensors by RF sputtering and pulsed laser deposition, *Sensors and Actuators B: Chemical* 148 (2010) 173–180.
- [26] R.B. Mos, M.S. Gabor, M. Nasui, T. Petrisor, C. Badea, A. Rufoloni, Synthesis of epitaxial BaZrO_3 thin films by chemical solution deposition, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4714–4717.
- [27] D. Perednis, O. Wilhelm, S.E. Pratsinis, L.J. Gauckler, Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 474 (2005) 84–95.
- [28] D. Beckel, A. Bieberle-Hütter, A. Harvey, A. Infortuna, U. P. Muecke, M. Prestat, J. L. M. Rupp, L. J. Gauckler, Thin films for micro solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 173 (2007) 325–345.
- [29] W. M. Sears, M. A. Gee, Mechanics of film formation during the spray pyrolysis of tin oxide, *Thin Solid Films* 165 (1988) 265–277.
- [30] U.P. Muecke, G.L. Messing, L.J. Gauckler, The Leidenfrost effect during spray pyrolysis of nickel oxide-gadolinia doped ceria composite thin films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 1515–1521.
- [31] D. Perednis, L.J. Gauckler, Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis, *Journal of Electroceramics* 14 (2005) 103–111.

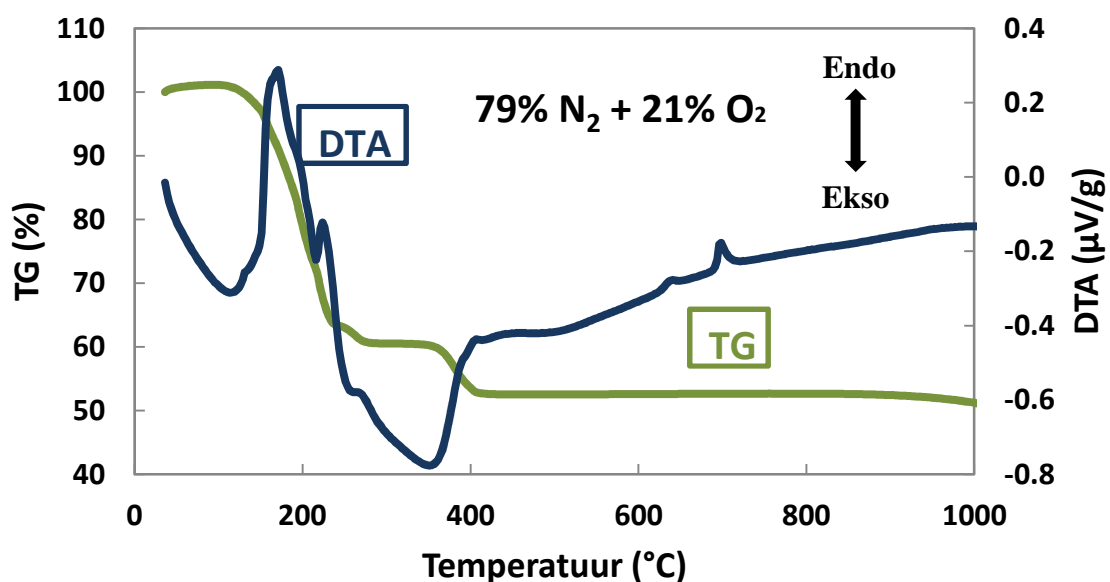
- [32] P. Sawant, S. Varma, B. N. Wani, S. R. Bharadwaj, Influence of synthesis route on morphology and conduction behavior of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 107 (2012) 189–195.
- [33] N. Osman, I. A. Talib, H. A. Hamid, A. M. Jani, Characterization, electrical conduction and stability of Yb-doped barium cerate prepared by sol-gel method, *Ionics* 14 (2008) 407–413.
- [34] L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction*, 4th ed., CRC Press, 2012.
- [35] L. R. Pederson, P. Singh, X.-D. Zhou, Application of vacuum deposition methods to solid oxide fuel cells, *Vacuum* 80 (2006) 1066–1083.
- [36] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2nd ed., Academic Press, 2002.
- [37] T. Romann, Gaseous and vacuum deposition methods.
http://www.chemicum.com/teadus/Gaseous_and_vacuum_deposition_methods.pdf
viimati alla laetud 25.05.2015.
- [38] M. A. P. Yazdi, P. Briois, S. Georges, A. Billard, Electrical and structural investigations of perovskite structure reactively sputter deposited coatings, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1246–1251.
- [39] S. M. Haile, D. L. West, J. Campbell, The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate, *Journal of Materials Research* 13 (1998) 1576–1595.
- [40] K. Ouzaouit, A. Benlhachemi, H. Benyaich, J. P. Dallas, S. Villain, J. A. Musso, J. R. Gavarri, Electrical conductivity of BaCeO_3 synthesized by new sol-gel method, *Moroccan Journal of Condensed Matter* (2006).
- [41] Wave Nature of Electron. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/debrog.html>
viimati alla laetud 25.05.2015
- [42] S. J. B. Reed, *Electron Probe Microscope Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, 2nd ed., University Press, Cambridge, 2005.
- [43] J. C. Vickerman and D. Briggs, *TOF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry*, 2nd ed., IM Publications LLP, 2013.
- [44] O. Korjus, $\text{Y}_x\text{BaCe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ Membraanide Süntees ja Karakteriseerimine, University of Tartu, 2013.
- [45] D. Medvedev, J. Lyagaeva, S. Plaksin, A. Demin, P. Tsiakaras, Sulfur and carbon tolerance of BaCeO_3 - BaZrO_3 proton-conducting materials, *Journal of Power Sources* 273 (2015) 716–723.
- [46] A. D'Epifanio, E. Fabbri, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia, and E. Traversa, Design of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductor to improve the electrochemical performance in intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs), *Fuel Cells* 8 (2008) 69–76.
- [47] F. M. M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J. Cooymans, J. J. Luyten, Proton conductivity and phase composition in $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *Scripta Materialia* 50 (2004) 655–659.

9 Lisad

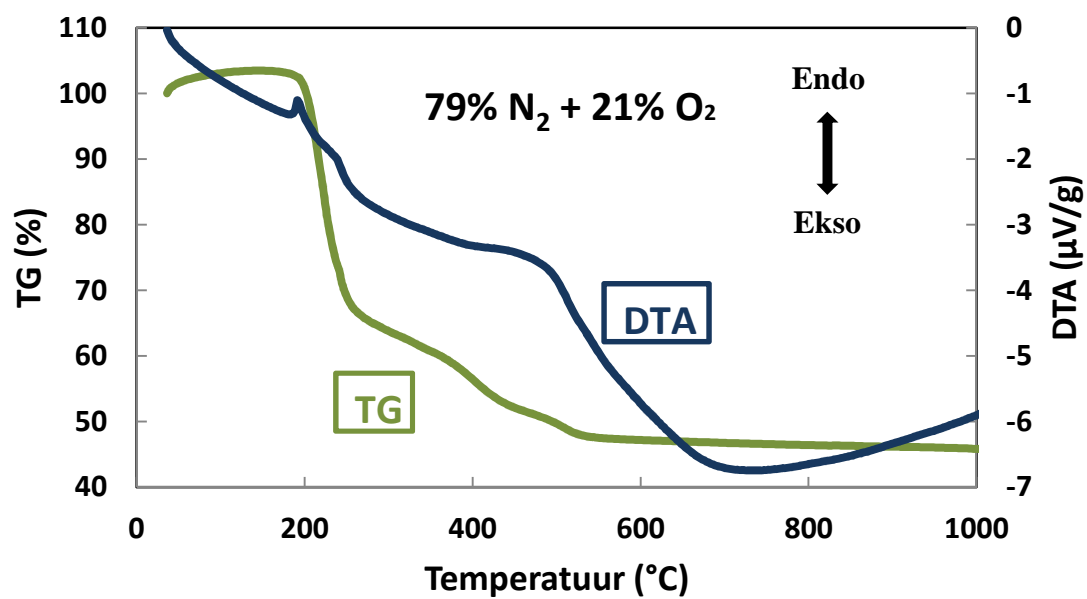
9.1 Lisa 1. Lähtesoolade termiline analüüs



Lisa 1.1. Baariumkloriid dihidraadi diferentsiaalse termilise analüüsi kõverad lämmastiku ja hapniku keskkonnas.

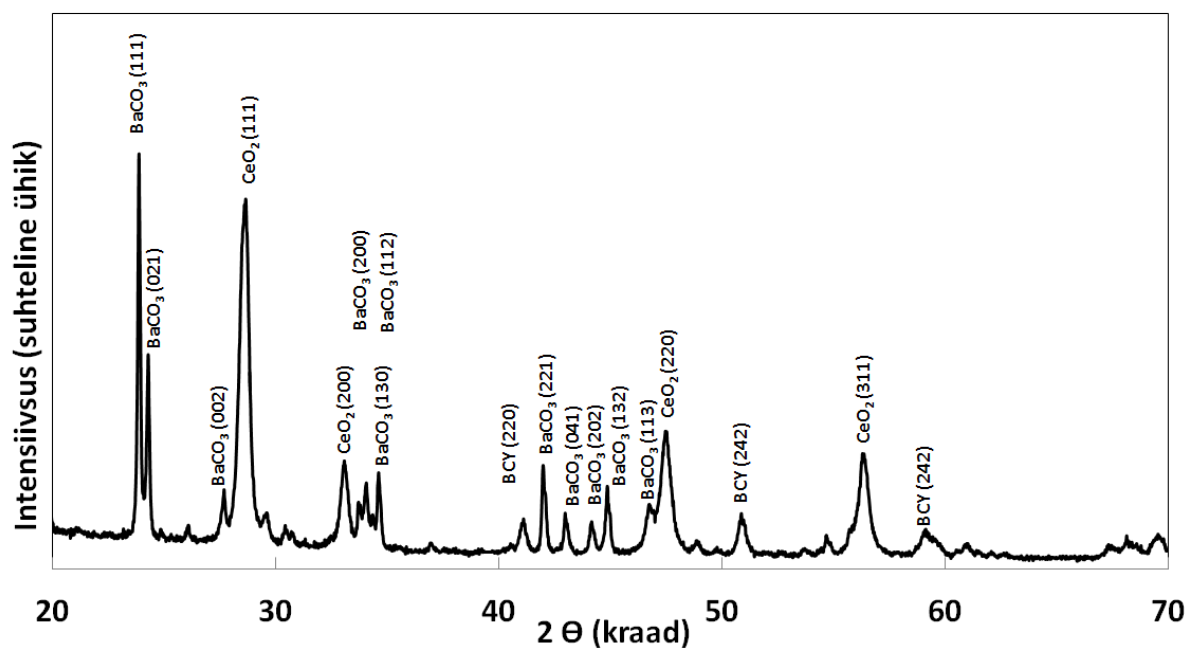


Lisa 2.2. Üttrium kloriid heksahüdraadi diferentsiaalse termilise analüüsi kõverad lämmastiku ja hapniku keskkonnas.

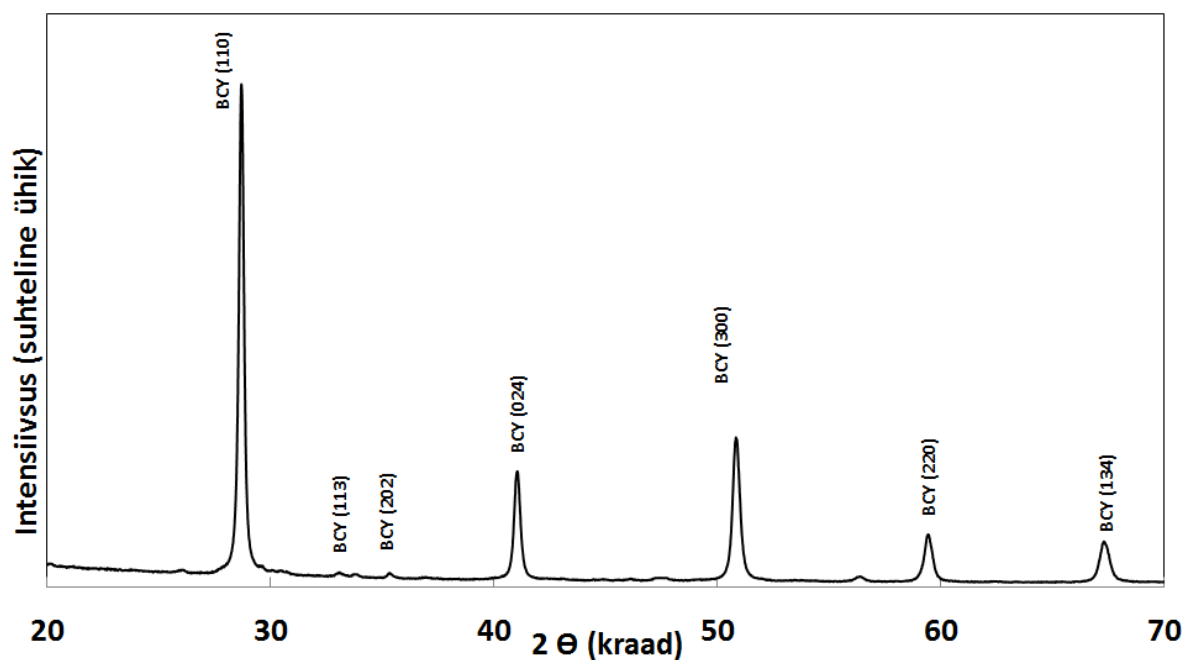


Lisa 1.3. Tsirkoonium-atsetüülatsenaadi diferentsiaalse termilise analüüsi kõverad lämmastiku ja hapniku keskkonnas.

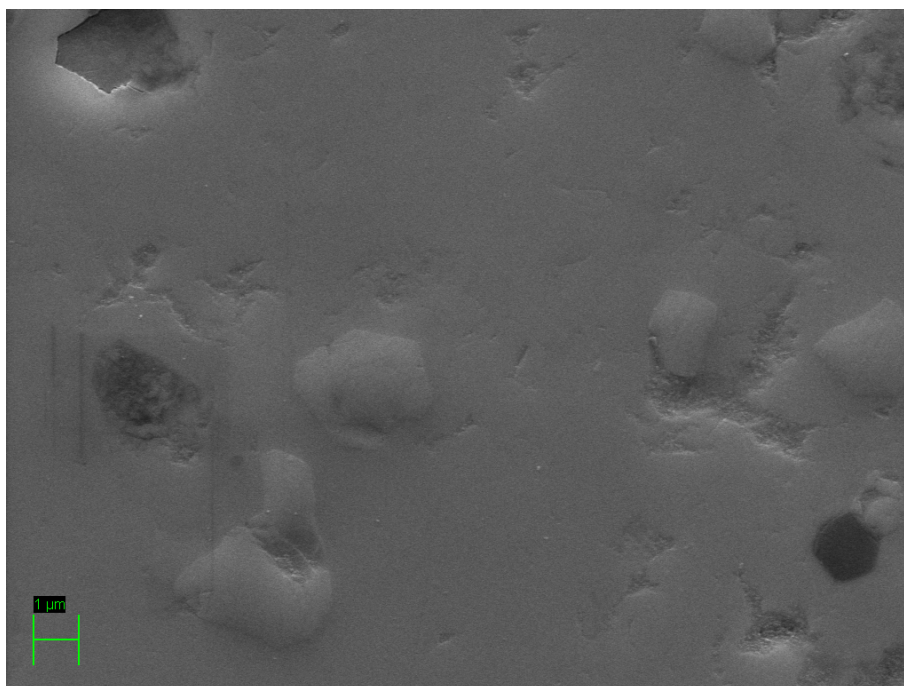
9.2 Lisa 2. $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ substraadi valmistamine



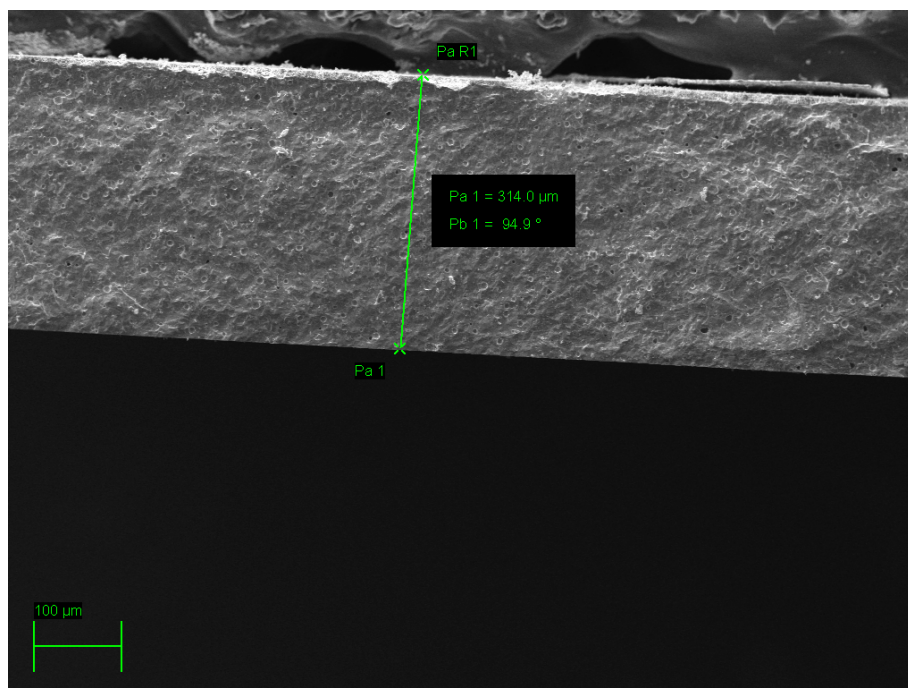
Lisa 2. 1. Sünteesitud substraatmembraani lähtepulbri difraktogramm. Difraktogrammis esinevad BaCO_3 piigid on märgitud joonisele.



Lisa 2. 2. Termilist töödeldud pulbri difraktogramm, mis vastab faasipuhtale $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY).

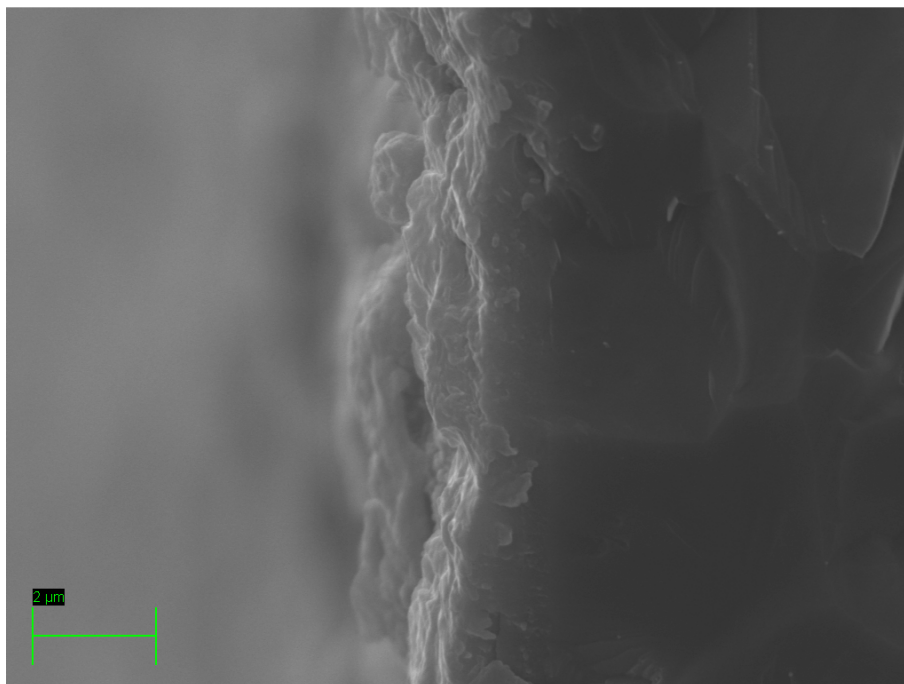


Lisa 2.3. $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ substraat peale poleerimist.

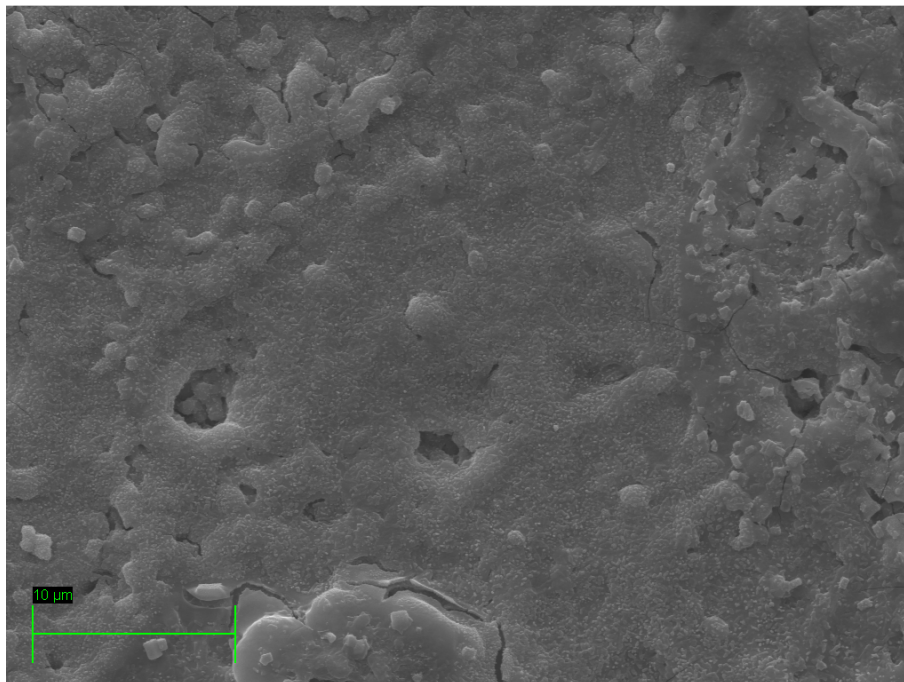


Lisa 2.4. $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ substraadi läbimõõt.

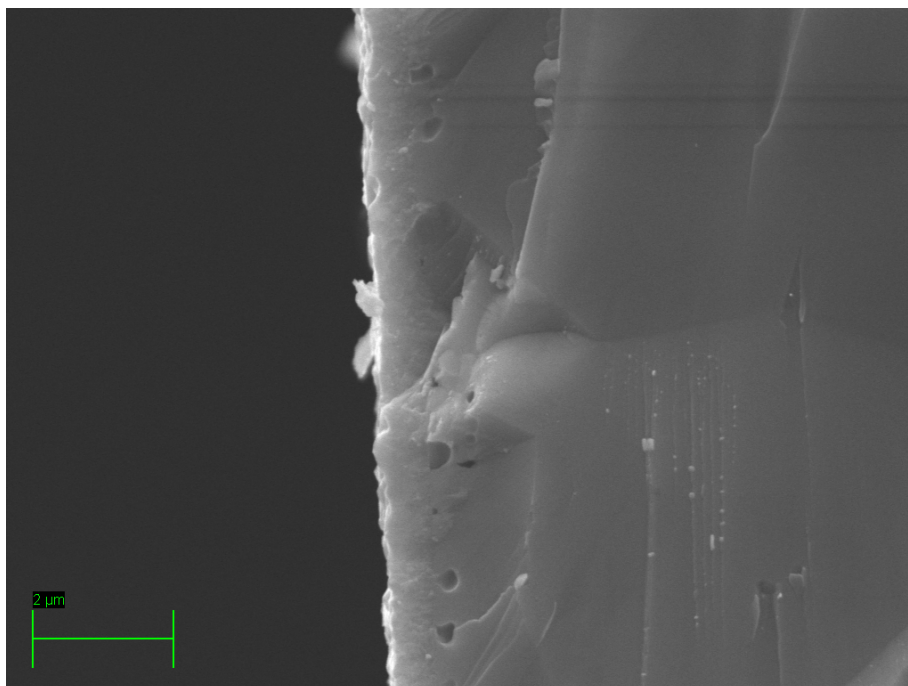
9.3 Lisa 3. $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ toorkihtide valmistamine



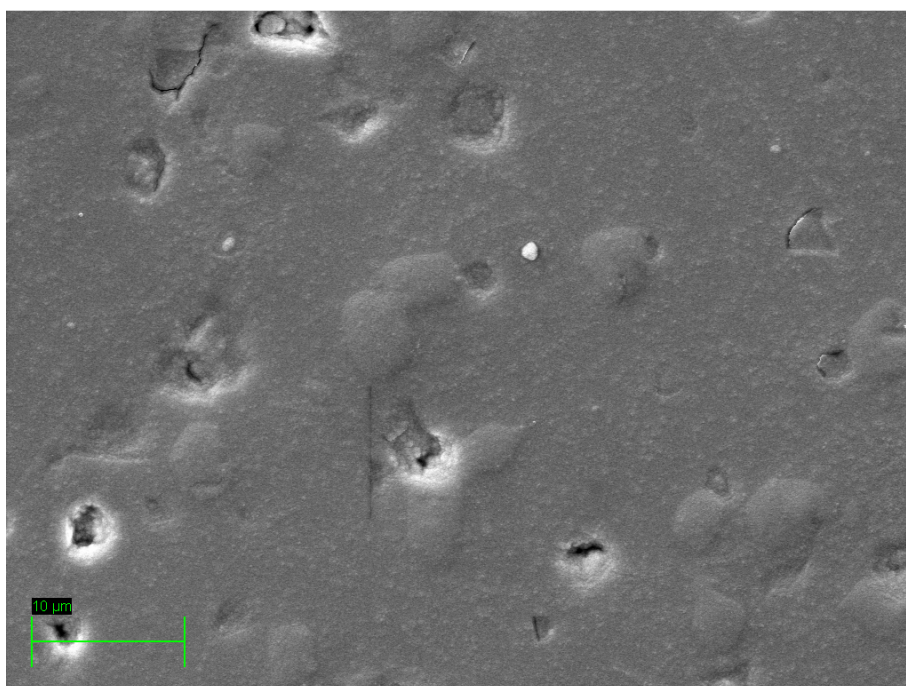
Lisa 3.1. Pihustuspürolüüsmetodiga valmistatud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ toorkihi ristlõige.



Lisa 3.2. Pihustuspürolüüsmetodiga valmistatud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ toorkihi SEM pilt.



Lisa 3.3. Magnetronsadestusmeetodiga valmistatud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ toorkihi ristlõige.

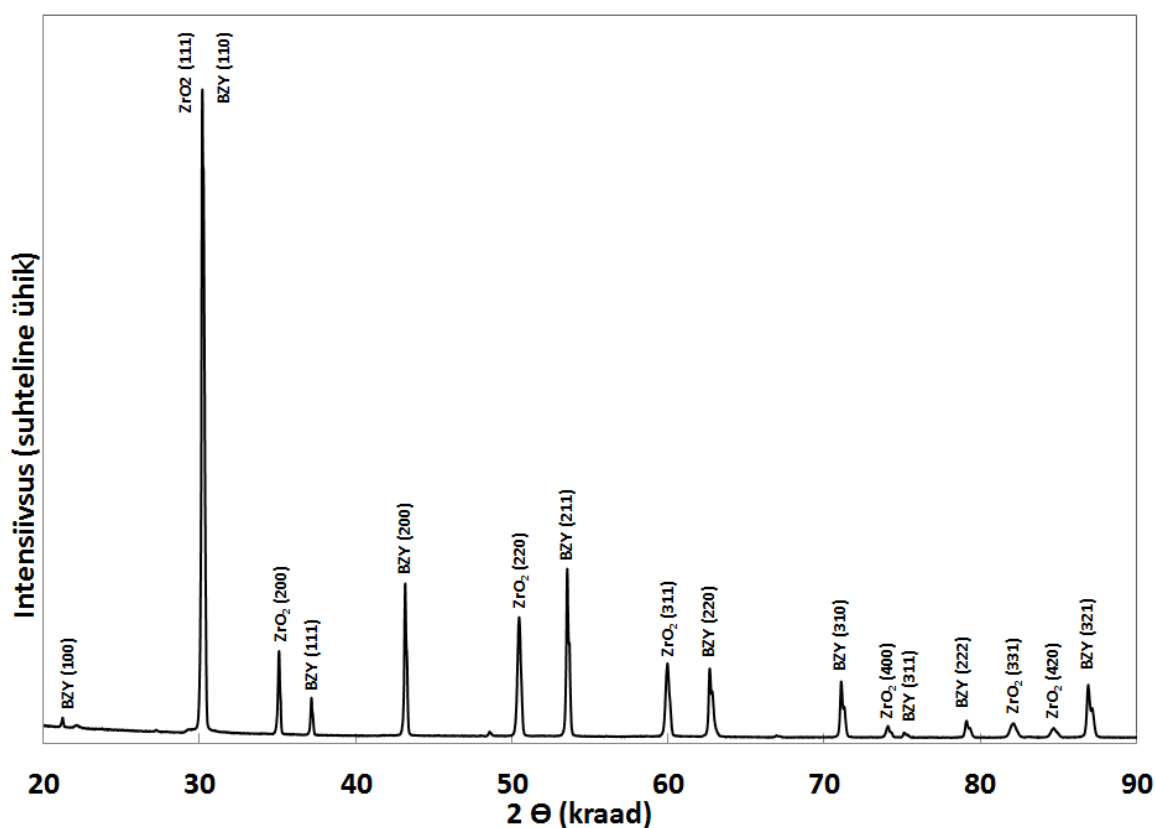


Lisa 3.4. Magnetronsadestusmeetodiga valmistatud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ toorkihi SEM pilt.

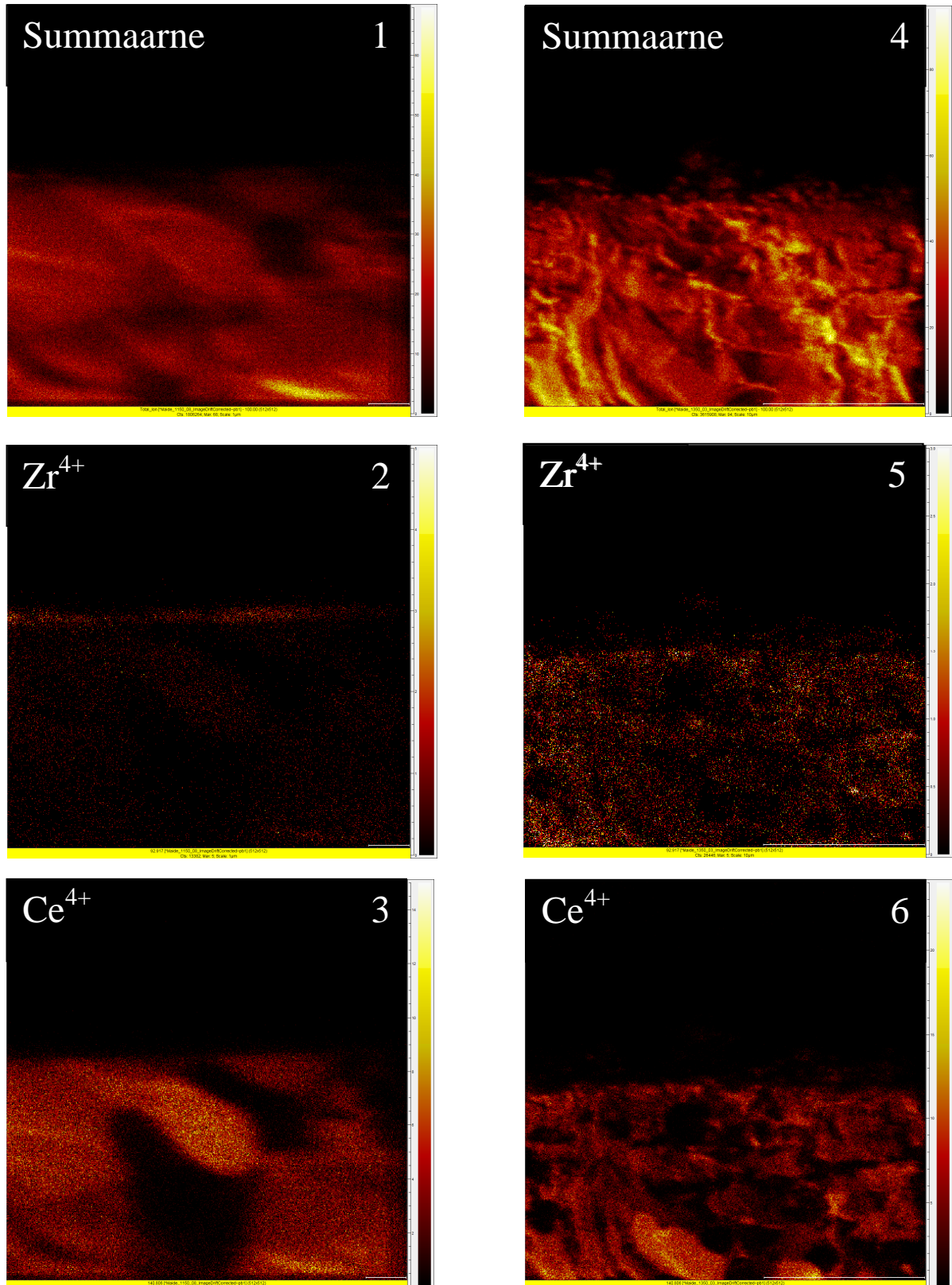
9.4 Lisa 4. $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihtide termiline töötlemine

Faas	d, Å (1150 °C)	d, Å (1250 °C)	d, Å (1350 °C)
BZY (1,0,0)	4.197	4.204	4.213
BZY (1,1,0)	2.968	2.973	2.979
BZY (1,1,1)	2.424	2.427	2.432
BZY (2,0,0)	2.098	2.102	2.107
BZY (2,1,0)	1.877	1.88	1.884
BZY (2,1,1)	1.714	1.716	1.72
BZY (2,2,0)	1.484	1.488	1.49

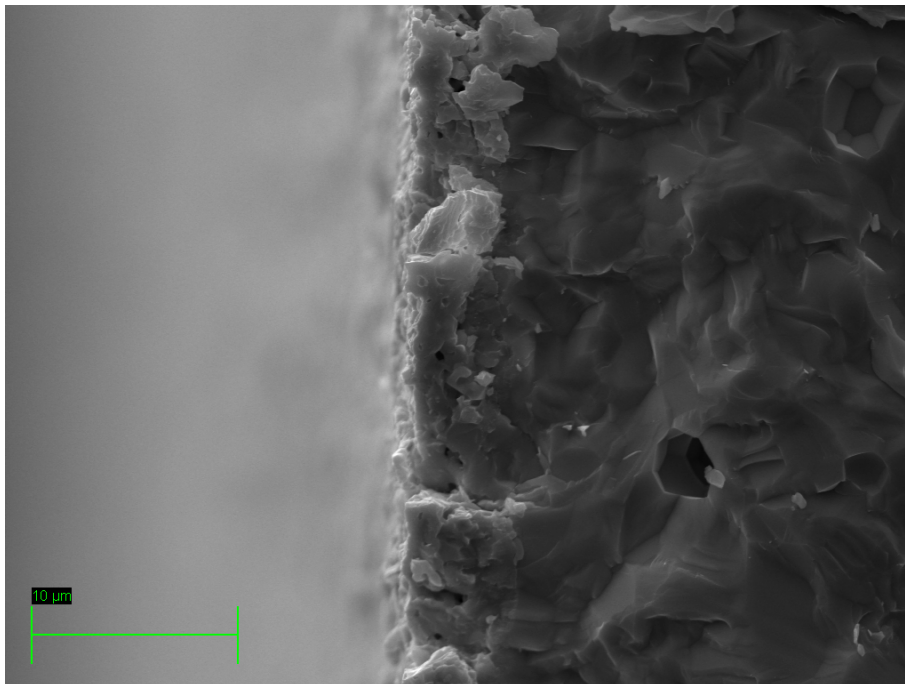
Lisa 4.1. XRD piikide nihkumine $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY) termilisel töötlemisel erinevatel temperatuuridel.



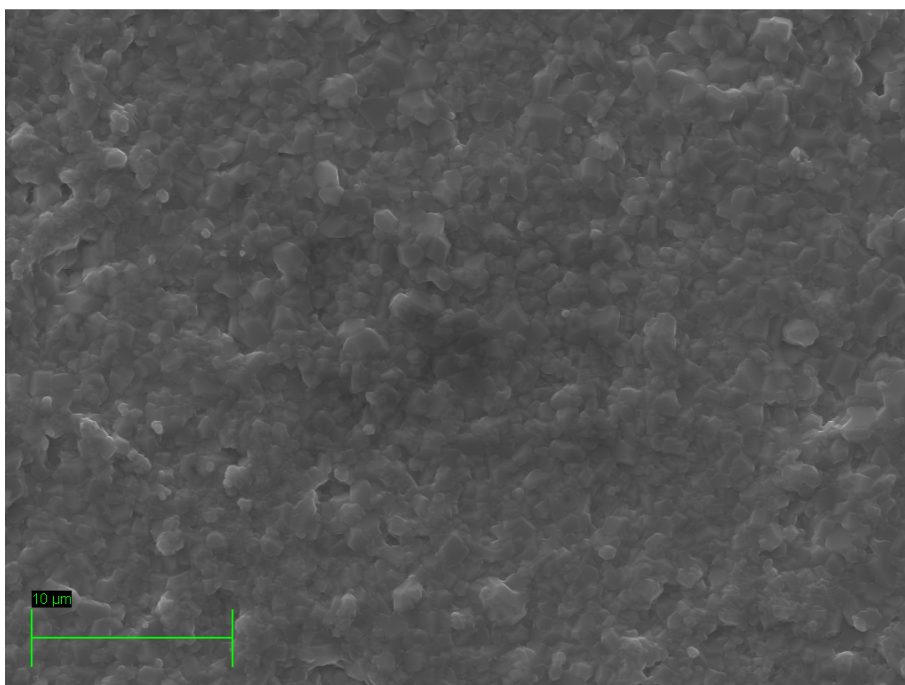
Lisa 4.2. Pihustuspürolüüsmetodiga ZrO_2 substraadile sadestatud faasipuhta termiliselt töödeldud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi difraktogramm.



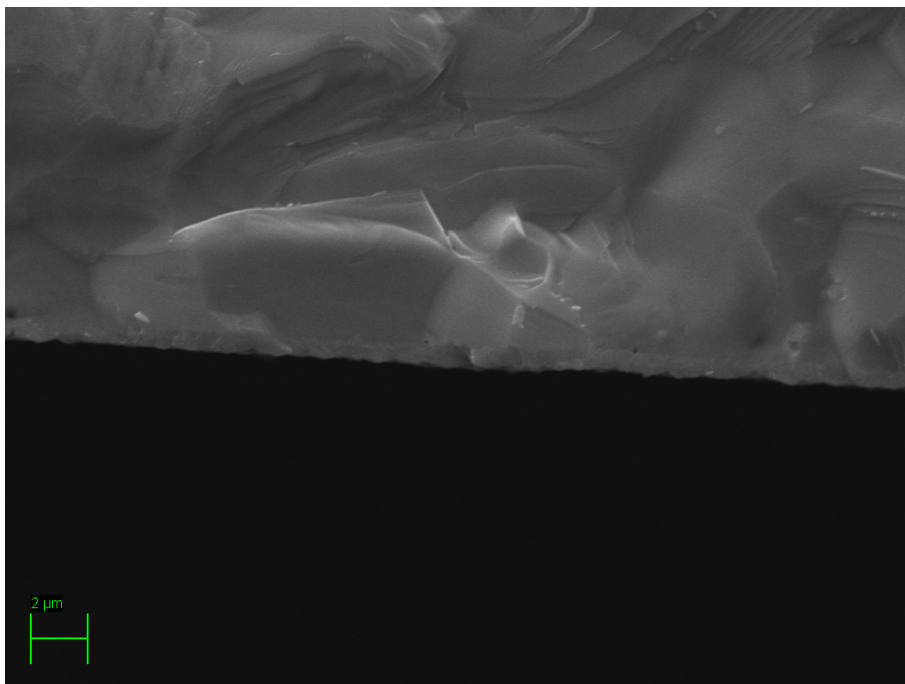
Lisa 4.3. Kihi ristlõigetelt mõõdetud summaarne ioonsignaali ning Zr⁴⁺ ja Ce⁴⁺ ionide signaalid. Vasakul 1150 °C juures töödeldud (1, 2, 3) kiht, paremal 1350 °C juures töödeldud (4, 5, 6) kiht.



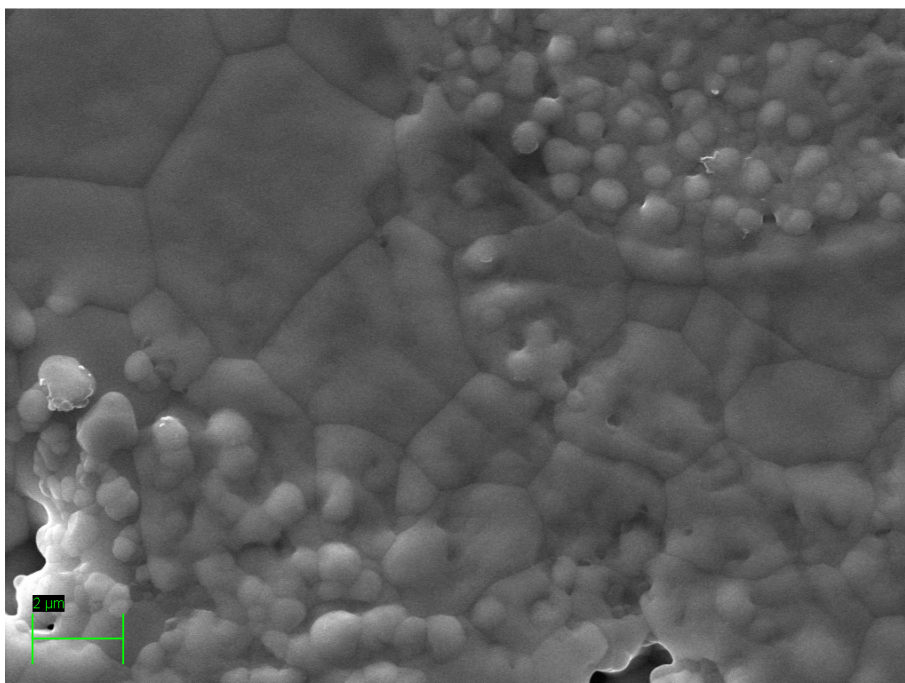
Lisa 4.4. Termiliselt töödeldud pihustuspürolüüsmetodiga valmistatud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi ristlõige.



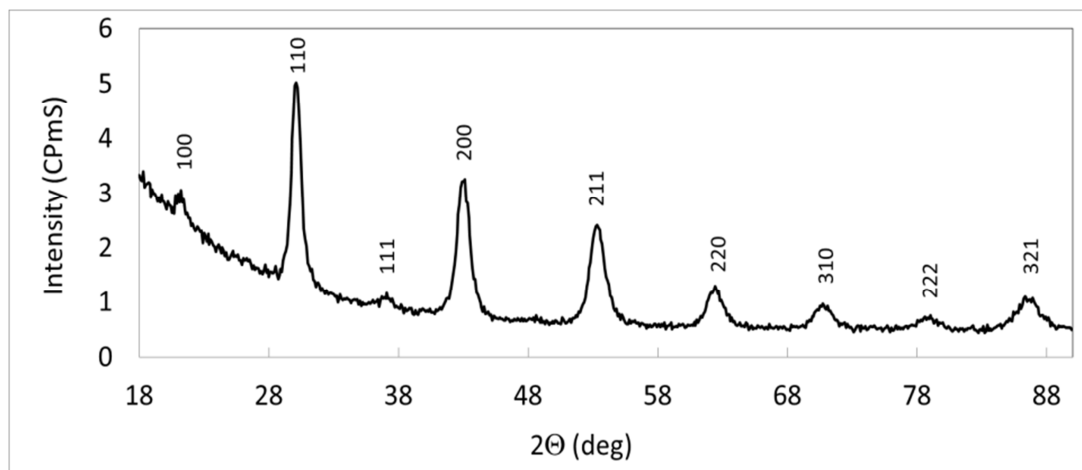
Lisa 4.5. Termiliselt töödeldud pihustuspürolüüsmetodiga valmistatud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi SEM pilt.



Lisa 4.6. Termiliselt töödeldud magnetronsadestusmeetodiga valmistatud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi ristlõige.

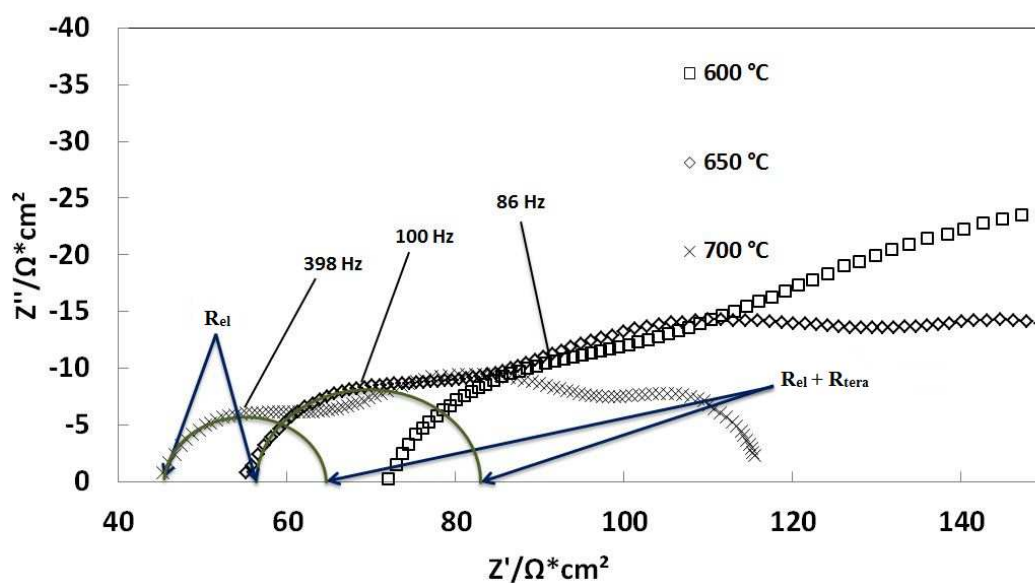


Lisa 4.7. Termiliselt töödeldud magnetronsadestusmeetodiga valmistatud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi SEM pilt.

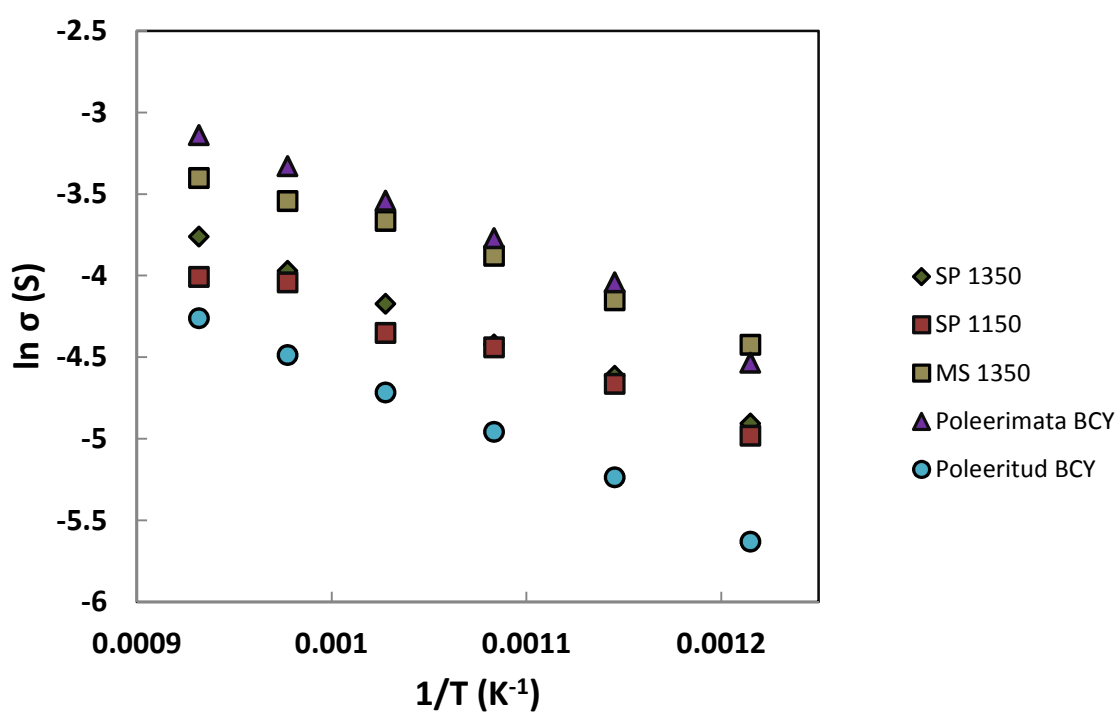


Lisa 4.8. Magnetronsadestusmeetodiga valmistatud faasipuhta termiliselt töödeldud $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kihi difraktogramm.

9.5 Lisa 5. Membraanide elektrokeemiline karakteriseerimine



Lisa 5.1. Nyquisti graafikud membraaniprotsesside takistuste leidmiseks.



Lisa 5.2. Uuritud membraanide summaarse juhtivuste põhjal koostatud Arrheniuse sõltuvused. Uuritud materjalid tähistatud joonisel.

550 - 650 °C	4,8% H ₂ , 3% H ₂ O, 92.2%Ar		
Substraat	E _{a, el} (eV)	E _{a, tera} (eV)	E _{a, summ} (eV)
Poleeritud puhas BCY	0.41	0.44	0.42
Magnetronsadestus-meetodiga valmistatud kiht	0.35	0.30	0.34
Pihustuspürolüüsmeetodiga (1150) valmistatud kiht	0.36	0.62	0.39
Pihustuspürolüüsmeetodiga (1350) valmistatud kiht	0.46	0.97	0.66
Poleerimata puhas BCY	0.52	0.84	0.61

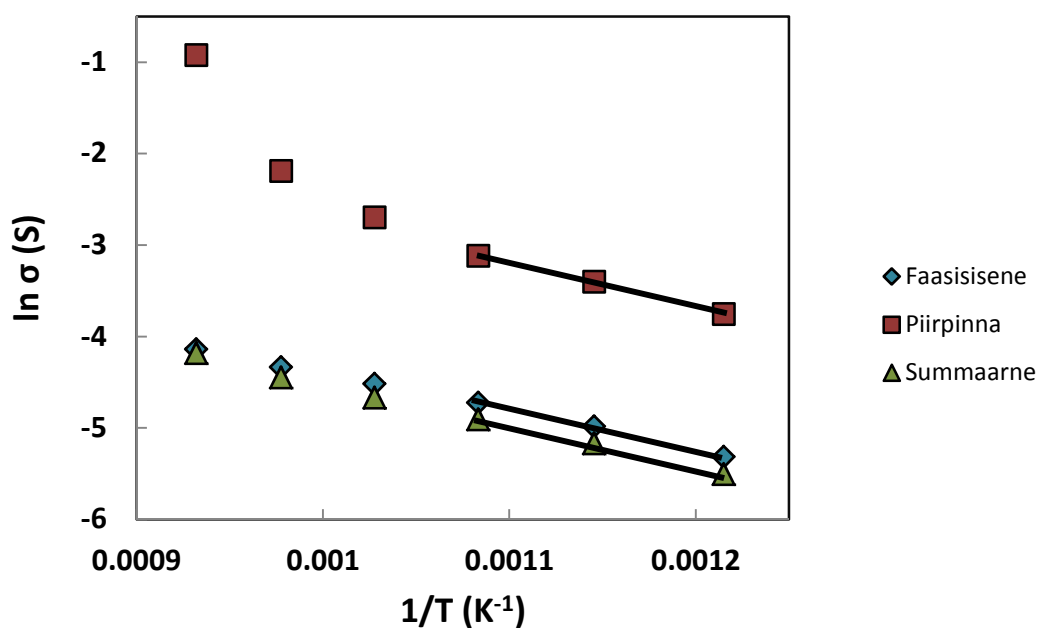
550 - 650 °C	48,5% H ₂ , 3% H ₂ O, 48,5%Ar		
Substraat	E _{a, el} (eV)	E _{a, tera} (eV)	E _{a, summ} (eV)
Poleeritud puhas BCY	0.45	0.26	0.41
Magnetronsadestus-meetodiga valmistatud kiht	0.35	0.23	0.32
Pihustuspürolüüsmeetodiga (1150) valmistatud kiht	0.39	0.38	0.38
Pihustuspürolüüsmeetodiga (1350) valmistatud kiht	0.43	0.73	0.52
Poleerimata puhas BCY	0.53	0.13	0.43

Lisa 5.3. Uuritud membraanidele arvutatud aktivatsioonienergiad temperatuuridel 550 °C kuni 650 °C.

650 - 800 °C	4,8% H ₂ , 3% H ₂ O, 92.2%Ar		
Substraat	E _{a, el} (eV)	E _{a, tera} (eV)	E _{a, summ} (eV)
Poleeritud puhas BCY	0.33	0.69	0.40
Magnetronsadestus-meetodiga valmistatud kiht	0.36	0.04	0.27
Pihustuspürolüüsmeetodiga (1150) valmistatud kiht	0.38	0.87	0.43
Pihustuspürolüüsmeetodiga (1350) valmistatud kiht	0.43	0.32	0.39
Poleerimata puhas BCY	0.32	0.44	0.36

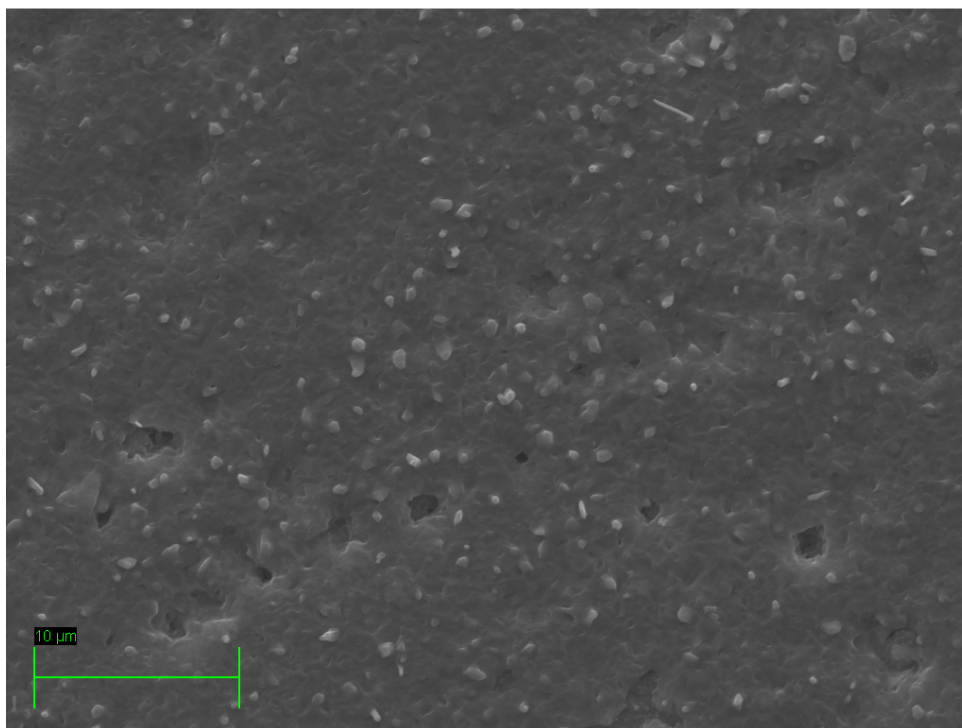
650 - 800 °C	48,5% H ₂ , 3% H ₂ O, 48,5%Ar		
Substraat	E _{a,el} (eV)	E _{a,tera} (eV)	E _{a,summ} (eV)
Poleeritud puhas BCY	0.34	0.85	0.43
Magnetronsadestus- meetodiga valmistatud kiht	0.32	0.39	0.34
Pihustuspürolüüsmeetodiga (1150) valmistatud kiht	0.38	0.54	0.43
Pihustuspürolüüsmeetodiga (1350) valmistatud kiht	0.42	0.56	0.48
Poleerimata puhas BCY	0.34	0.45	0.37

Lisa 5.4. Uuritud membraanidele arvutatud aktivatsioonienergiad temperatuuridel 650 °C kuni 800 °C.



Lisa 5.5. Aktivatsioonienergiate leidmiseks kasutatud erinevate protsesside Arrheniuse sõltuvused (joonisel tähistatud prootonjuhtivuse alas aktivatsioonienergia leidmiseks kasutatud tõus).

9.6 Lisa 6. Stabiilsustestid CO₂ keskkonnas



Lisa 6.1. Puhta poleeritud substraadi pinnamorfoloogia muutumine CO₂ keskkonnas 700 °C juures.

Lihlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina MARTIN MAIDE
(*autori nimi*)
(sünnikuupäev: 03.02.1991)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihlitsentsi) enda loodud teose
„KAHEKIHIILISTE $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ELEKTROLÜÜTIDE SÜNTEES JA
KARAKTERISEERIMINE“
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on MIHKEL VESTLI (GUNNAR NURK),
(*juhendaja nimi*)

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **31.12.2016** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus

25.05.2015